



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY  
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF  
ENVIRONMENTAL PROTECTION

# VYUŽITÍ POTENCIÁLU TVORBY TRIHALOMETHANŮ K HODNOCENÍ ÚČINNOSTI ÚPRAVY POVRCHOVÉ VODY

APPLICATION OF TRIHALOMETHANE FORMATION POTENTIAL FOR EVALUATION OF  
DRINKING WATER TREATMENT EFFICIENCY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. BARBORA HALEŠOVÁ

VEDOUcí PRÁCE

SUPERVISOR

RNDr. JAROSLAV MEGA, Ph.D.

BRNO 2013



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	<b>FCH-DIP0681/2012</b>	Akademický rok: <b>2012/2013</b>
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	<b>Bc. Barbora Halešová</b>	
Studijní program:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (N2805)	
Studijní obor:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002)	
Vedoucí práce	<b>RNDr. Jaroslav Mega, Ph.D.</b>	
Konzultanti:		

### Název diplomové práce:

Využití potenciálu tvorby trihalomethanů k hodnocení účinnosti úpravy povrchové vody

### Zadání diplomové práce:

Zpracovat literární rešerši k využití potenciálu tvorby trihalomethanů (THM FP) jako ukazatele jakosti vody při úpravě povrchové vody.

Využití stanovení THM FP při sledování efektivnosti úpravy vody v laboratorních podmínkách.

### Termín odevzdání diplomové práce: 10.5.2013

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

-----  
Bc. Barbora Halešová  
Student(ka)

-----  
RNDr. Jaroslav Mega, Ph.D.  
Vedoucí práce

-----  
doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2013

-----  
prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.  
Děkan fakulty

## ABSTRAKT

Předmětem diplomové práce bylo použití testu potenciálu tvorby trihalogenmethanů (THM FP) a jeho porovnáním s běžnými ukazateli jakosti vody ( $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ , A254 a barvy) při hodnocení kvality vody.

V experimentální části práce bylo k tomuto srovnání použito hodnocení účinnosti vybraných technologických testů (čiření, sorpce a ozonizace při úpravě uměle připravené modelové vody se zvýšeným obsahem huminových látek v laboratorních podmínkách). Na základě získaných výsledků bylo zjištěno, že vybrané běžné ukazatele jakosti vody mají srovnatelný charakter a navzájem se doplňují, avšak při hodnocení jakosti vody se zvýšeným obsahem huminových látek nemusí postačovat.

Získané poznatky ukazují, že test THM FP umožňuje citlivě posoudit kvalitu vody z hlediska obsahu organických látek snadno podléhajících chemickým změnám. Potenciál tvorby THM se ukázal jako cenný nástroj, který může vhodně doplnit doposud používaná kritéria pro posuzování jakosti upravené vody.

## ABSTRACT

The main theme of this thesis is the usage of the test investigating the formation potential of trihalogenmethanes (THM FP) and its comparison with conventional indicators of water quality ( $\text{CODMn}$ , A254 and colours).

As for the experimental part of the thesis, rating of the effectiveness of selected technological procedures has been applied (e.g.: coagulation, adsorption and ozonation in the act of treatment of artificially prepared water model with a higher content of humic substances in laboratory conditions). Based on the obtained results, it was found that the common indicators of water quality have very similar attributes and also complete each other. On the contrary, those attributes of indicators may not be sufficient in case of the evaluation of water quality with high content of humic substances.

The findings made illustrate that the THM FP test enables the accurate evaluation of water quality, especially in connection with the content of an organic material susceptible to chemical changes. THM formation potential has proved its high value and also has confirmed that it can appropriately complete the other standards that are being used for assessing the quality of treated water up to nowadays.

**KLÍČOVÁ SLOVA:** potenciál tvorby trihalogenmethanů (THM FP), huminové látky, účinnost úpravy vody, jakost pitné vody

**KEYWORDS:** trihalomethane formation potential (THM FP), humic substances, drinking water treatment efficiency, drinking water quality

HALEŠOVÁ, B. *Využití potenciálu tvorby trihalogenmethanů k hodnocení účinnosti úpravy povrchové vody*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. s. 66. Vedoucí diplomové práce RNDr. Jaroslav Mega, Ph.D.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem citovala správně a úplně. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

*Poděkování:*

*Tímto chci poděkovat vedoucímu mé diplomové práce RNDr. Jaroslavu Megovi, Ph.D. za odborné vedení.*

## OBSAH

<b>1 ÚVOD.....</b>	<b>6</b>
<b>2 TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>7</b>
2.1 Zdroje pitné vody .....	7
2.1.1 Podzemní vody .....	7
2.1.2 Povrchové vody .....	7
2.2 Znečištění povrchové vody .....	8
2.2.1 Organické látky ve vodě .....	8
2.2.2 Huminové látky .....	8
2.3 Úprava vody .....	11
2.3.1 Čiření .....	12
2.3.2 Sorpce .....	13
2.3.3 Další způsoby odstranění organických nečistot z vody .....	14
2.3.4 Dezinfekce a oxidace složek přítomných ve vodě.....	15
2.4 Vybrané ukazatele jakosti vody .....	26
2.4.1 Barva.....	26
2.4.2 Absorbance při 254 nm.....	26
2.4.3 Chemická spotřeba kyslíku (CHSK <sub>Mn</sub> ).....	26
2.4.4 Stanovení trihalogenmethanů .....	27
2.5 Potenciál tvorby Trihalogenmethanů (THM FP) .....	27
2.5.1 Vývoj metody stanovení potenciálu tvorby THM .....	27
2.5.2 Využití THM FP .....	28
<b>3 CÍL PRÁCE.....</b>	<b>35</b>

<b>4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>36</b>
4.1 Použité přístroje a zařízení .....	36
4.2 Použité chemikálie .....	36
4.3 Modelová voda .....	36
4.4 Stanovení ukazatelů jakosti vody .....	37
4.4.1 Vyhodnocení naměřených dat .....	37
4.4.2 Stanovení chemické spotřeby kyslíku (CHSK <sub>Mn</sub> ) .....	38
4.4.3 Stanovení barvy .....	38
4.4.4 Spektroskopické charakteristiky .....	39
4.4.5 Přímé stanovení chloroformu v plynné fázi .....	39
4.4.6 Stanovení chloroformu statickým „headspace“ .....	39
4.4.7 Stanovení THM FP za optimalizovaných podmínek jejich vzniku .....	40
4.5 Použité technologické testy .....	41
4.5.1 Koagulační test .....	41
4.5.2 Ozonizace .....	41
4.5.3 Adsorpce .....	41
<b>5 VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>42</b>
5.1 Čiření .....	44
5.2 Ozonizace .....	48
5.3 Sorpce na práškové aktivním uhlí .....	54
<b>6 ZÁVĚR.....</b>	<b>57</b>
<b>7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....</b>	<b>58</b>
<b>8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ .....</b>	<b>62</b>
<b>9 PŘÍLOHA.....</b>	<b>63</b>
9.1 Místo odběru surové vody u obce Radostín .....	63
9.2 Předpokládaná struktura huminových kyselin .....	65
9.3 Závislost absorbance na dávce koagulantu .....	66

# 1 ÚVOD

Zabezpečení dostatečného množství pitné vody pro obyvatelstvo vyžaduje využívat jako zdroje i povrchové vody, které obsahují přírodní organické látky, mezi nimiž se vyskytují huminové látky, jež jsou při úpravě na vodu pitnou spojeny se zvýšeným rizikem tvorby nežádoucích vedlejších produktů dezinfekce. Pro zajištění potřebné kvality vody pro pitné účely musí procesy úpravy vody a samotná upravená voda splňovat požadavky odpovídající příslušným normám a dalším předpisům. Hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody jsou v České republice upraveny vyhláškou Ministerstva zdravotnictví č. 252/2004 Sb.

Od poloviny sedmdesátých let minulého století, kdy byla v pitné vodě zjištěna přítomnost chloroformu a dalších trihalogenmethanů, je v celosvětovém měřítku věnována pozornost nejenom příslušným analytickým metodám, ale rovněž metodám prevence výskytu těchto nežádoucích vedlejších produktů dezinfekce. Společenský zájem o lepší poznání charakteru organických látek, související s tvorbou trihalogenmethanů a hlavně o způsobu odstranění prekursorů těchto vedlejších produktů vedl postupem času k tomu, že byly objeveny a zavedeny technologické postupy úpravy vedoucí ke snižování obsahu prekursorů THM a byly vyvinuty metody k zajištění a hodnocení účinnosti jejich odstranění v procesu úpravy pitné vody. V souvislosti s tímto zájmem byla zkoumána a hledána analytická metoda, která by citlivě posoudila kvalitu vody z hlediska obsahu organických látek snadno podléhajících chemickým změnám při úpravě vody na pitnou. Jako vhodný nástroj tohoto druhu byl vyvinut a postupně modifikován test stanovení potenciálu tvorby trihalogenmethanů (THM FP), jež se jeví jako vhodná metoda pro dokreslení informací o jakosti vody a jejích změnách.

Pro potřeby praktického vodárenství se osvědčuje srovnat vypovídací schopnost testu THM FP s vypovídací schopností běžně používaných analytických metod, sloužících jako ukazatele jakosti vody při úpravě, mezi které patří stanovení  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ , stanovení barvy vody a stanovení spektroskopických charakteristik testované vody. Při srovnání se nabízí posouzení účinnosti vybraných technologických postupů při úpravě pitné vody alespoň v laboratorním měřítku.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

Podle výskytu dělíme přírodní vody na vody atmosférické, podzemní a povrchové. Největší přínos jako zdroj pitné vody mají vody podzemní a povrchové.

### 2.1 Zdroje pitné vody

#### 2.1.1 Podzemní vody

Chemické složení podzemních vod je výsledkem vzájemného působení půdního a horninového prostředí. Při formování složení vod se uplatňuje několik vlivů, např. přímé rozpouštění, chemické působení (vliv oxidu uhličitého a rozpuštěného kyslíku), vliv srážkových a povrchových vod a modifikující přeměny. Podzemní vody se dělí na základě převládajících iontů. V ČR dominují převážně vody typu  $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$ . Podstatně méně jsou zastoupeny vody  $\text{SO}_4\text{-Ca}$ , popřípadě  $\text{SO}_4\text{-Ca-Mg}$  nebo  $\text{SO}_4\text{-Mg-Ca}$ . Ve srovnání s vodami povrchovými obsahují velice malou koncentraci organických látek, protože jsou před organickými látkami do značné míry chráněny půdou a zeminou. Tento fakt také souvisí s velmi nízkým obsahem mikroorganismů a nerozpuštěných látek. Co se týče koncentrace rozpuštěného kyslíku, bývá u podzemních vod také velmi nízká. Kromě toho obsahují větší koncentrace železa a manganu. Často jsou zvýšené koncentrace těchto kovů spojeny se zvýšenou koncentrací  $\text{CO}_2$ , které při použití vody k pitným účelům musí být odstraněny. Vysoké koncentrace  $\text{CO}_2$  mohou být příčinou agresivity vody na kovy a stavebniny. V některých lokalitách je zapotřebí počítat i s vyšší koncentrací radioaktivních látek, především radonu. Chemické složení se mění jak ve vertikálním, tak i v horizontálním směru, kdy značný význam u podzemních vod má vertikální zonálnost. Ta je dána horninovým prostředím a koncentrací kyslíku. Svrchní oxidační (zvětrávací) zóna u podzemních vod je typická malou celkovou mineralizací, převažuje zde obsah hydrogenuhlíčanů, síranů, vápníku a hořčíku. V přechodné zóně jsou vody více mineralizované a na složení se podílí více chloridů a alkalických kovů. Za to redukční (hloubková) zóna je charakterizovaná velkou mineralizací a velkým obsahem sodíků a chloridů. Teplota podzemních vod v hloubce 10 m se pohybuje kolem  $10\text{ }^\circ\text{C}$ , kdy s hloubkou roste teplota a to na každých 30 – 35 m o  $1\text{ }^\circ\text{C}$ . Z hlediska těchto ukazatelů je využití podzemních vod optimální jako zdroj pitné vody. [1, 2]

#### 2.1.2 Povrchové vody

Povrchové vody dělíme na tekoucí a stojaté. Díky řadě vlivů je ovlivněno jejich chemické složení. Složení ovlivňuje převážně geologická skladba podloží, půdně-botanické poměry, srážkové vody, antropogenní činnosti a příron podzemních vod. Zdroje znečišťování povrchových vod jsou trojího typu: bodové (např. vyústění kanalizace), plošné (např. splachy z okolní půdy, atmosférická depozice) a difúzní (rozptýlené bodové zdroje). Složením se povrchové vody od podzemních příliš neliší, liší se jen v zastoupení jednotlivých složek. U povrchových vod převažuje typ  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ ,  $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na}$  a případně  $\text{SO}_4\text{-Na}$ . Celková mineralizace u povrchových vod v ČR se pohybuje v rozmezí  $100 - 500\text{ mg.l}^{-1}$ . Oproti podzemním vodám obsahují povrchové vody vyšší koncentraci rozpuštěného kyslíku a jen malou koncentraci volného oxidu uhličitého. Dále obsahují podzemní vody podstatně vyšší koncentrace nerozpuštěných látek a poměrně vysoké koncentrace sloučenin fosforu, které pocházejí ze splaškových vod, vyskytují se u některých pracích a čisticích prostředků a ze zemědělsky obdělávané půdy. Co se týče koncentrací železa a manganu, dochází



u povrchových vod působením kyslíku k jejich oxidaci a hydrolýze za vzniku málo rozpustných oxidů, takže koncentrace rozpuštěných forem bývá velmi malá. U povrchových vod má určitý význam také křemík, který podmiňuje možnost nadměrného rozvoje vodních květů a tím přispívá k eutrofizaci. Pokud jde o obsah organických látek, je jejich koncentrace daleko vyšší. Důvodem toho je fakt, že povrchové vody nejsou před antropogenním znečištěním přirozeným způsobem chráněny. [2]

## **2.2 Znečištění povrchové vody**

Povrchové vody nejsou využívány jenom jako zdroje pitné a užitkové vody, ale slouží i pro rekreační účely, chov ryb aj. U povrchových vod se velmi zřídka setkáme s takovou kvalitou, že je možné ji bez jakékoliv formy úpravy využít jako pitnou vodu. U většiny případů je povrchová voda ovlivněna přírodními podmínkami nebo činností člověka. Vlivem nečistot se porušuje biologická rovnováha v recipientech a jejich schopnost samočištění. Výsledkem procesu samočištění je především mineralizace organických látek. Hlavními znečišťujícími přírodními látkami v povrchových vodách jsou makromolekulární rozpuštěné organické látky a koloidní nebo hruběji dispergované nerozpustné látky. [3]

### **2.2.1 Organické látky ve vodě**

Organické látky ve vodě můžeme chápat jako primární znečištění, které je způsobené látkami přítomnými v odpadních vodách. Organické látky nejsou jenom přírodního původu (humínové látky a produkty životní činnosti vodních organismů), ale i původu antropogenního (ze splaškových a průmyslových odpadních vod a ze zemědělství). Z látek přírodního původu mají největší význam humínové látky. Vzhledem k rozmanitosti organických látek se ve vodách především stanovují jejich sumární koncentrace nebo koncentrace určité charakteristické skupiny těchto látek (tenzidy, fenoly, pesticidy, ropné produkty, detergenty). Množství organických znečišťujících látek ve vodě je nejčastěji stanovováno analytickou metodou chemické spotřeby kyslíku (CHSK).[2]

### **2.2.2 Humínové látky**

Organickou hmotu v půdě a ve vodách lze považovat za směs rostlinných, mikrobiálních a živočišných produktů v různých stádiích rozkladu, tzv. humifikačními pochody za účasti půdních mikroorganismů. K běžným organickým sloučeninám, které dodávají povrchové vodě zbarvení, patří humínové látky. V závislosti na koncentraci ve vodách snižují pH vody, způsobují zbarvení vody do žluta až hněda, tvoří komplexy s těžkými kovy, což přispívá ke zvýšení jejich obsahu ve vodě. Při úpravě povrchových vod zvyšují spotřebu koagulantu, oxidačních a dezinfekčních činidel, ale především přírodní organické látky (NOM) působí jako prekursori k tvorbě vedlejších produktů dezinfekce (DBP), kde mezi hlavní produkty řadíme trihalogenmethany, halogenderiváty kyseliny octové.[7]

#### **2.2.2.1 Složení a vlastnosti huminových látek**

Jak už bylo zmíněno, humínové látky pocházejí z rozkladu rostlinných zbytků, a proto jsou ve vyšších koncentracích obsaženy ve vodách z rašelinišť, kde se jejich koncentrace může pohybovat až kolem stovek  $\text{mg.l}^{-1}$ . Jsou to barevné látky, složité vysokomolekulární polycyklické sloučeniny kyselé povahy, které váží kovy do relativně stabilních komplexů.

Po stránce chemické jsou to sloučeniny aromatického charakteru. Pro tyto látky je charakteristická přítomnost karboxylových –COOH a hydroxylových skupin, jako jsou fenolická –OH, alkoholová nebo metoxylová skupina. Tyto skupiny se váží jak na jádrech, tak i na postranních řetězcích. Právě díky zastoupení funkčních skupin se liší huminové látky různých původů. Kyselá povaha huminových látek je způsobená přítomností karboxylových a hydroxylových skupin. Tyto skupiny jsou příčinou výměnné kapacity pro různé kationty. Karboxylové skupiny mají poměrně silný kyselý charakter, na rozdíl od hydroxylových skupin, které jsou slabě kyselého charakteru. Tyto dvě skupiny jsou příčinou slabě polárního charakteru a s přítomností chinoidních struktur spolu s –OH skupinou, jsou příčinou oxidačně-redukčních vlastností. Ve vodě tvoří hydrofilní micelární koloidy, které jsou biologicky obtížně rozložitelné a proto lehce podléhají chemickým oxidačním látkám. Jak už bylo výše zmíněno, huminové kyseliny se vyznačují komplexotvornými vlastnostmi. Tyto vlastnosti jsou způsobené právě přítomností karboxylových a fenolových skupin. Na druhé straně tvorba komplexů je zapříčiněna i vyluhovatelností kovů z půd huminovými látkami a zvýšenou koncentrací železa a manganu v rašelinových vodách. [2, 5, 6]

Tab. 1. Zastoupení funkčních skupin v huminových a fulvokyselinách. [6]

Funkční skupiny	Huminové kyseliny	Fulvokyseliny
– COOH	4,4	8,1
– OH	3,3	3,9
– OH (-R)	1,9	4,0
C = O	1,2	1,4
– C – CH <sub>3</sub>	0,3	0,4

Lze je rozdělit do dvou kategorií:

- nehuminové látky
- huminové látky.

Do kategorie nehuminových látek patří sloučeniny, kde řadíme sacharidy, proteiny, peptidy, aminokyseliny, tuky, vosky, pryskyřice, pigmenty a jiné organické látky s nízkou molekulovou hmotností. Tyto látky jsou obecně labilní, to znamená, že jsou poměrně lehce využívány a štěpeny hydrolytickými enzymy produkovánými mikroorganismy. Vzhledem k tomu, že dochází k rychlému využití, je okamžitá koncentrace nehuminových látek ve vodě většinou nízká. [4]

Druhou kategorii tvoří huminové látky, které obvykle můžeme rozdělit do tří skupin na základě acidobazické rozpustnosti: huminové kyseliny, fulvokyseliny a huminy. Huminové kyseliny lze vysrážet ve vodách při dostatečném okyselení (až na pH 2), jinak jsou rozpustné jen při vyšším pH. Fulvokyseliny jsou rozpustné při každém pH a huminy nejsou rozpustné ve vodě a ve zředěných roztocích při jakémkoliv pH, tudíž jsou díky jejich nerozpustnosti ve vodách nevýznamné. Tyto tři frakce mají určité strukturální podobnosti, ale liší se od sebe molekulovou hmotností a obsahem funkčních skupin. Fulvokyseliny mají nižší molekulovou hmotnost než huminové kyseliny, ale zato mají vyšší podíl kyslíku obsažený ve funkčních skupinách. Huminové materiály díky své vysoké molekulové hmotnosti vykazují

koloidní strukturu, která má důležité fyzikální vlastnosti. Bylo prokázáno, že z fulvinových kyselin vzniká o 60 % více prekursorů než z huminových kyselin. To je do značné míry způsobené jejich podílem kyslíku ve funkčních skupinách. V České republice obsahují přírodní vody v průměru 87 % fulvokyselin.[4, 5, 6, 7]

#### **2.2.2.2 Izolace huminových látek**

Huminové látky se vyskytují ve vodách ve velmi malých koncentracích, proto tyto látky nelze zkoumat přímo. K zajištění co nejefektivnějšího technologického postupu na úpravu pitné vody je nutné lépe prozkoumat a charakterizovat přírodní organickou hmotu (NOM). Zjištění obsahu huminových látek může vést k novému hodnocení a ovlivnění některých chemicky funkčních skupin na potenciál tvorby trihalogenmethanů (THM FP). Charakterizování chemických struktur a složení NOM může významně ovlivnit schopnost reakce s chlorem za vzniku trihalogenmethanů. Na izolaci huminových látek existuje řada separačních metod, které mohou být použity. Např. extrakce, srážení pomocí kovových iontů, reverzní osmóza, nanofiltrace a adsorpce na různých sorbentech. [8]

První izolace huminových látek, byla provedena použitím pryskyřice typu XAD v roce 1969. Rozdělujeme pryskyřice XAD (XAD 1 – 8), lišící se typem matrice (polymer styren-divinylbenzen nebo alifatická matrice kyseliny methylakrylové). Všechny typy pryskyřic jsou makroporézní, neutrálního charakteru, s různou velikostí povrchu, pórů, hustotou a polaritou, což ovlivňuje chování huminových látek při izolaci. Bylo zjištěno, že nejlepší a nejúčinnější izolace byly dosaženy při použití pryskyřice typu XAD-8, kdy pomocí tohoto typu bylo z vody získáno až 85 % huminových látek. [8]

K oddělení huminových látek od nehuminových se začala používat adsorpční chromatografie, kdy se látky adsorbovaly na pryskyřici typu XAD a došlo k zakoncentrování. Tento princip metody využívá hydrofobního chování látek: nepolární struktura molekul huminových látek se váže a sorbuje na pryskyřici, polární funkční skupina (karboxylová a hydroxylová) je unášena mobilní fází a napomáhá desorpci molekul huminových látek. K izolaci byly rovněž využity i membrány, převážně ultrafiltrační a reverzní osmóza, které již dnes svým způsobem nahradily metodu izolace pomocí XAD pryskyřice. [8]

Vzhledem k tomu, že přesná struktura huminových látek není známa, je třeba se důkladně věnovat jejich zkoumání a způsobům jejich identifikace. Za využití moderních separačních metod. Využívá se metoda frakcionace, kdy organické sloučeniny jsou rozděleny do skupin na základě obsahu frakcí vykazujících společné vlastnosti. Mezi metodu frakcionace řadíme gelovou chromatografii, při níž jsou látky rozděleny na základě molekulových hmotností. Někdy může dojít k situaci, kdy dojde k znemožnění dělení látek podle velikosti molekul. Díky vhodnému zvolení gelu a elučního činidla dojde k úspěšné frakcionaci a minimálnímu znemožnění dělení. U gelové chromatografie se nejčastěji používá hydrofilní gel Sephadex, kdy pomocí tohoto gelu dochází především k adsorpci fulvokyselin. Bylo prokázáno, že látky aromatické, heterocyklické a fenolické taky silně adsorbují na gelu Sephadex G. Pomocí metody adsorpční chromatografie na XAD mohou být huminové látky separovány na frakce lišící se aciditou. Zároveň jsou však rozdělovány podle obsahu fenolických skupin, jejichž obsah v molekulách huminových látek se zvyšuje s klesajícím obsahem karboxylových skupin. [8]

Mnoho autorů [9], [10], [11], [12] ve svých pracích a studiích použilo tyto metody k zjištění změn a k lepší charakterizaci přírodní organické hmoty (NOM), ke zjištění obsahu huminových látek a reaktivity chloru s jednotlivými frakcemi. Rozdělení látek na jednotlivé frakce umožní důkladně prozkoumat tvorbu THM. Pochopení skladby a chemických vlastností organických látek by mohlo přispět ještě k lepší a efektivnější kontrole THM prekursorů. Jednotlivé studie jsou prozkoumány v kapitole 2.3.4.4. *Vedlejší produkty dezinfekce*.

## 2.3 Úprava vody

Technologické procesy úpravy vody a samotná upravená voda musí splňovat různé požadavky: voda musí mít vyhovující jakost, musí být dodávána v dostatečném množství a celkové výrobní náklady musí být minimální. Jakost upravené vody musí odpovídat příslušným normám nebo směrnicím. Pro pitnou vodu platí Vyhláška Ministerstva zdravotnictví č. 252/2004 Sb. Jak už bylo zmíněno, povrchové vody obsahují vyšší koncentraci organických látek, které zhoršují kvalitu vod. Hlavní složkou znečištění jsou huminové látky koloidních velikostí. Volba technologie úpravy je proto nejvíce závislá na vlastnostech surové vody. Tyto vlastnosti se u povrchových zdrojů mění v průběhu roku. Podle charakteru a koncentrace látek obsažených ve vodě je třeba volit postup úpravy. Hrubě disperzní látky lze odstranit z vody pouhou sedimentací, jemnější suspenze sedimentací či filtrací a velmi jemné suspenze čiřením. Rozpuštěné látky se z vody odstraňují sorpcí, oxidací a výměnou iontů. Procesy jako čiření, sedimentace, sorpce, oxidace, dezinfekce a aerace jsou považovány za základní technologické procesy úpravy vody. [1, 2, 3]

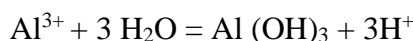
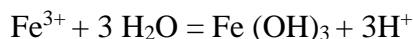
Tab. 2. *Kategorie surové vody a typy úprav.* [2]

Kategorie	Typy úprav
<b>A 1</b>	Jednoduchá fyzikální úprava a dezinfekce (např. rychlá filtrace a dezinfekce, písková filtrace, chemické odkyselení i odstranění plyných složek provzdušňováním).
<b>A 2</b>	Běžná fyzikální úprava a dezinfekce, koagulační filtrace, infiltrace, pomalá biologická filtrace, flokulace, usazování, filtrace, dezinfekce, jednostupňové či dvoustupňové odželezování nebo odmanganování.
<b>A 3</b>	Intenzivní fyzikální a chemická úprava, rozšířená úprava a dezinfekce, flokulace, usazování, filtrace, adsorpce (aktivní uhlí), dezinfekce (ozon, konečné chlorování). Kombinace fyzikálně-chemické, mikrobiologické a biologické úpravy.

### 2.3.1 Čiření

Technologie čiření je nejběžnější způsob úpravy povrchových vod. Tímto způsobem lze z vody odstranit především jemné suspenze a koloidní částice, které způsobují zákal a barvu vody a nelze je odstranit prostým usazováním nebo filtrací.[1, 2]

Po chemické stránce je proces čiření založen na dávkování soli trojmocného železa nebo hliníku do vody, přičemž hydrolyzou vznikají příslušné nerozpustné hydroxidy: [1]



U procesu čiření se uplatňují dva základní mechanismy odstraňování přirozených barevných látek, ale i anorganických a organických suspenzí.

1. První princip:

Založen na tom, že koloidní částice vykonávají tzv. Brownův pohyb, kdy se částice pohybují různými směry a vytváří tak podmínky pro jejich spojení. Koagulace pracuje převážně působením coulombovských či van der Waalsových kohézních sil. Zatímco elektrické coulombovské síly jsou přímo úměrné velikosti nábojů a nepřímo úměrné vzdálenosti mezi částicemi, kohézní van der Waalsovy síly závisejí na dielektrických vlastnostech.

2. Druhý princip:

současně s koagulací probíhají chemické reakce, nejčastěji vznikají polymerní ionty nebo nerozpustné soli ze složek přítomných ve vodě a přidávaných při úpravě (koagulant, alkalizační činidlo, flokulant). [1, 2]

Dílčí procesy jsou závislé na různých podmínkách během separace: pH, iontová síla, teplota, oxidačně-redukční potenciál, koncentrace separovaných částic. U huminových látek je rozhodující vlastností velikost molekul nebo částic. S rostoucí koncentrací huminových látek a s rostoucí hodnotou pH se velikost molekul zmenšuje a tím se zhoršují účinky separace. Na druhé straně v kyselém prostředí tvoří huminové látky velké a dobře separovatelné agregáty. Destabilizační procesy poměrně výrazně závisejí na uvedených parametrech. Například disociace charakteristických separovaných látek a pomocných flokulantů se s rostoucím pH, teplotou a iontovou silou obvykle zvyšuje. U separovaných látek huminového charakteru je významná závislost na oxidačně-redukčním potenciálu. Naopak adsorpce molekul pomocných flokulantů na částicích hydroxidů železa či hliníku se většinou snižuje s rostoucím pH a se stoupající teplotou. S rostoucím mocností iontů se zlepšuje sorpce. Na uvedených parametrech závisí také průběh perikinetické a orthokinetické koagulace. Se zmenšující se hodnotou pH, iontové síly a teploty se proces zpomaluje a účinek separace vzrůstá. Podle Žáčka je průběh koagulačních procesů probíhajících při úpravě huminových vod závislý na iontové síle, avšak závislosti jsou různé podle podmínek čiření. S rostoucí iontovou silou se účinnosti separace organických látek zmenšuje. [2, 6]

Účinnost lze zvýšit účinnosti jednak použitím účinnějších koagulantů (např. směsné koagulanty, kombinací koagulantů iontů  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{AlO}_2^-$ ,  $\text{Al}^{3+}$  a  $\text{AlO}_2^-$ , nebo kombinací koagulantu s kyselinami nebo alkalizačními prostředky. [2]

Některé látky, vyskytující se ve stopových koncentracích, ovlivňují nepříznivě senzorické vlastnosti vody, jako jsou barva, chuť, pach. Dále mohou být ve vodě přítomny ve stopových množstvích i látky z hygienického hlediska závadné (mutagenní, karcinogenní), které mohou způsobovat také senzorické závady. Nejsou často odstraněny při koagulaci nebo jsou odstraněny nedostatečně. Proto se při úpravě pitné vody používají metody, kterými jsou tyto látky z vody eliminovány. Lze je rozdělit na metody oxidační a adsorpční. [1]

### 2.3.2 Sorpce

Adsorpce je důležitý technologický proces užívaný převážně u velmi znečištěných vod. Tento proces se obvykle zařazuje za číření a pískovou filtraci s výjimkou adsorpce na práškovitém aktivním uhlí, která je předřazena před filtraci. Při sorpci se odstraňují z vody jak neodbouratelné, tak i biodegradabilní organické látky. Proces není vhodný pro odstranění nízkomolekulárních látek neodstranitelných koagulací a biologicky odbouratelného organického uhlíku. [2, 13]

Ve vodárenství se na záchyt organických látek používají převážně tyto druhy sorpčních materiálů:

- Zrněné aktivní uhlí
- Práškové aktivní uhlí
- Sorpční hmoty (na bázi iontoměničů, křemičitanů nebo hlinitokřemičitanů).

Z provozního hlediska je rozhodujícím faktorem účinnosti sorpce i životnost adsorbentu. Při odstraňování biodegradabilních látek je nutné brát zřetel na to, že tyto látky podléhají biochemickému rozkladu a proto je důležitá též rychlost sorpce. Množství zachycených organických nečistot je závislé na velikosti povrchu absorbentu, na jeho charakteru, koncentraci a charakteru obsažených látek ve vodě, na teplotě a v neposlední řadě na době kontaktu tuhé fáze s kapalinou. Pokud se rychlost sorpce biodegradabilních látek bude rovnat rychlosti jejich odbourání, bude životnost sorbentu nejdelší. Při nižší rychlosti odbourávání, ve srovnání se sorpcí, se životnost sorbentu zkracuje. Při vyšší rychlosti odbourávání, ve srovnání se sorpcí, životnost sorbentu opět dosahuje maxima. Kvantitativně ji vyjadřuje adsorpční izoterma, což je závislost specifické adsorpce na koncentraci adsorbátu v roztoku  $c_r$  [ $\text{mg.l}^{-1}$ ]. Specifická adsorpce  $a_s$  [ $\text{mg.g}^{-1}$ ] je adsorbované množství adsorbátu na jednotce hmotnosti adsorbentu. Kromě charakteru adsorbentu a adsorptivu závisí adsorbované množství také na teplotě. Pro praktické využití bývá k popisu adsorpce používáno nejčastěji Freudlichovy rovnice adsorpční izotermy ve tvaru:

$$A = k c_r^{1/n}$$

kde  $A$  je adsorbované množství,  $c_r$  – rovnovážná koncentrace adsorptivu,  $k$ ,  $n$  – konstanty závislé na povaze adsorbentu a adsorptiva.

Z definice u Freundlichovy rovnice adsorpční izoterm platí, že vystihuje dobře nejčastěji se vyskytující situaci, kdy adsorbované množství stále vzrůstá s rostoucí koncentrací adsorptiva.[13]

V provozu úpraven povrchových vod je nepoužívanějším sorbentem aktivní uhlí, které je charakterizováno velkým adsorpčním povrchem. V závislosti na druhu aktivního uhlí, jeho aktivace a druhu sorbované látky bývá využíván v mezích ( $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  –  $3\,500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Důležitou vlastností každého sorbentu je jeho specifický povrch, což je plocha připadající na hmotnost jednotku sorbentu [ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ] a jeho složení. Ne jenom velikost adsorpčního povrchu je rozhodující činitel pro sorpci, důležité jsou také velikosti aktivních pórů a jejich distribuce. Rozlišujeme sorbenty polární a nepolární. Na nepolárních sorbentech se adsorbují přednostně látky nepolárního charakteru a na sorbentech polárních především látky polární. [2, 13]

Velikost adsorpčního povrchu se stanovuje různými metodami, např. adsorpcí plynů, par organických látek i adsorpcí z roztoku (adsorpcí barviv, např. methylenové modře, fenolu). Na úpravách povrchové vody se aktivní uhlí aplikuje buď dávkováním práškového uhlí do upravované vody v průtočném profilu, nebo na kolonu přes kterou protéká upravovaná voda. Při tomto způsobu aplikace se užívá uhlí zrnité či granulované. [2]

### 2.3.3 Další způsoby odstranění organických nečistot z vody

Z dalších způsobů odstraňování organických nečistot se nejčastěji používá:

*Pomalá filtrace* – je to proces, při němž se uplatňuje vedle filtračních účinků především účinek biologické náplně. Jedná se o proces biologický, podmíněný činností aerobních mikroorganismů, které na filtrační pískové náplni vytvořily biologickou blánu mající vysokou separační schopnost. Hlavním cílem biologické filtrace je odstranění biologického a bakteriologického znečištění vody. Na biologickou blánu se adsorbují především koloidní a suspendované látky. Tato filtrace je velmi citlivá na obsah suspendovaných látek, které by neměly být vyšší než  $20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ . Při vyšším obsahu klesá účinnost biologické filtrace. Jako substrát pro mikroorganismy slouží organická hmota, která je tímto procesem mineralizována. [1, 13]

*Preozonizace* – využívá oxidaci organických látek vyskytujících se ve vodě působením ozonu. Jde o první (předřazený) stupeň procesu úpravy vody.

*Provzdušnění* – metoda vhodná k odstranění těkavých a páchnoucích látek z vody.

Bekbolet et al. ve své studii použili preozonizaci s následnou koagulací, kdy tento postup vedl k nejvyššímu odstranění prekursorů z vody. Efekt ozonu vychází při úpravě pitné vody z interakce mezi ozonem a přírodním organickým materiálem (NOM). Preozonizace vedla ke štěpení molekul přírodního organického materiálu, k snížení molekulové hmotnosti a oxidaci organických látek s vysokým hydrofilním charakterem. [14]

P. C. Chiang [15] a Amy et al. [16] také použili ve svých studiích preozonizace a postozonizaci. V preozonizačním procesu byl ozon přidán do zdroje vody před koagulací. Role ozonu působila jako oxidant a také jako podpora koagulantu. V postozonizačním procesu byl ozon přidán po filtraci před proces chlorování vody či adsorpci na bázi aktivního uhlíku. To mělo za následek přeměnu látek a zlepšení absorpční kapacity granulovaného aktivního uhlíku (GAC). Použití ozonu před chlorováním snížilo potenciál tvorby trihalogenmethanů (PTHM) a kyseliny octové (PHAA). Ozonizace rozštěpila velké molekuly přírodního

organického materiálu na menší a zvýšila se biologická rozložitelnost organických látek. Toto štěpení umožňuje vznik biologicky odbouratelného organického uhlíku (BDOC). Výhoda BDOC tkví v tom, že tyto látky mohou být na povrchu sorbentu aktivního uhlí rozloženy pomocí bakterií a tím tak mohou prodlužovat životnost GAC.

Galapate et al. [17] jeho studie byla provedena s cílem stanovit vliv přeměny přírodní organické hmoty (NOM) po ozonizaci a objasnit rozdíly v odstranění THM FP a DOC. Zkoumali přeměnu rozpuštěné organické hmoty (NOM) během ozonizace. Transformace rozpuštěných organických látek (DOM) během ozonizace vedla k vyššímu snížení potenciálu trihalogenmethanů v porovnání s rozpuštěným organickým uhlíkem (DOC). Změny byly stanoveny na základě DOC, THM FP reaktivit hydrofilních a hydrofobních částí DOC a fenolových-OH skupin. Odstranění THM FP po ozonizaci bylo vyšší (24 – 46 %) než odstranění DOC po ozonizaci, což činilo 10 – 16 %. Tento výsledek je přičítán k přeměně DOM z více reaktivních hydrofobních částí na méně reaktivní hydrofilní části a tím nastává pokles reaktivity po ozonizaci. Výsledky také ukázaly pokles fenolových-OH skupin, což naznačuje oxidaci některých reaktivních míst, jako např. u resorcinolu nebo u aromatických struktur s OH skupinami. Tyto změny v DOM vedly k výraznému poklesu THM FP bez pozoruhodného odstranění rozpustného organického uhlíku (DOC).

### **2.3.4 Dezinfekce a oxidace složek přítomných ve vodě**

Dezinfekce a oxidace patří mezi nejběžnější způsoby úpravy jak povrchových, tak i podzemních vod. Jejich cílem není jen zneškodnění choroboplodných zárodků (bakterií, virů), ale i oxidace anorganických a organických složek přítomných ve vodě. Účinek procesu je závislý na fyzikálních, chemických a mikrobiologických vlastnostech vody, na dávce a druhu oxidačního činidla. Jako nejpoužívanější oxidační činidlo je využíván chlor, který se používá ve formě kapalného chloru nebo ve formě chlornanu vápenatého. V menší míře se využívá chlorové vápno, organické chloraminy a v posledních letech bývá hojně aplikován ozon popř. oxid chloričitý. Z ostatních oxidačních činidel se používá nejčastěji manganistan draselný a peroxid vodíku. [2]

Abychom mohli vodu považovat za pitnou, je nutné z ní odstranit veškeré přítomné organismy. Proto se vyžaduje maximální odstranění organických látek při předchozí úpravě surové vody, protože jejich přítomnost snižuje schopnost účinku dezinfekce z důvodů tvorby nežádoucích látek. [5]

Účinnost dezinfekce je závislá na řadě faktorů, především na charakteru a koncentraci látek přítomných ve vodě, na druhu a počtu organismů, bakterií a virů, jejich odolnosti vůči působení dezinfekčních prostředků. Dále také závisí na dávce a druhu dezinfekčního činidla a teplotě vody. Ve většině případů účinnost dezinfekce vzrůstá s dávkou, obsahem zbytkových činidel a dobou působení. Z technologického hlediska je především rozhodující spotřeba činidla, rychlost jeho spotřeby, respektive závislost koncentrace činidla na jeho dávce a čase. [5]



Tab 3. *Výhody a nevýhody jednotlivých způsobů dezinfekce pitné vody.* [5]

Dezinfekční prostředek	Výhody	Nevýhody
Cl <sub>2</sub> (NaClO)	Menší provozní náklady	Závislost účinnosti na pH, vznik THM a sensoricky závadných látek
Chloraminace	Menší tvorba THM a sensoricky závadných látek	Menší dezinfekční účinnost ve srovnání s Cl <sub>2</sub>
ClO <sub>2</sub>	Účinnost nezávisí na pH, menší tvorba THM	Větší provozní náklady, komplikovanější provoz
O <sub>3</sub>	Vysoká oxidační a dezinfekční účinnost	Větší provozní náklady, možnost sekundární kontaminace
UV záření	Nevznikají hygienicky závadné produkty	Možnost sekundární kontaminace
Kombinace O <sub>3</sub> , UV, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , příp. Cl <sub>2</sub>	Vysoká účinnost a reakční rychlost, nevznikají hygienicky závadné látky	Větší provozní náklady, možnost sekundární kontaminace

Použití chloru je vhodné pokud tímto postupem nevzniká větší množství závadných vedlejších produktů dezinfekce (THM a ostatní chlorované uhlovodíky, sensoricky závadné látky) a pokud tímto způsobem lze udržet v rozvodné síti přebytek chloru v souladu s Vyhláškou č. 252/2004 Sb. [2]

Pro vody méně bakteriologicky znečištěné a s nízkým obsahem organických látek ( $CHSK_{Mn} < 1,5$ ) je vhodné použít chloraminaci. Pokud při chloraci dochází ke vzniku většího množství THM či jiných chlorovaných uhlovodíků, nebo zda vznikají sensorické závady, přežívají bakterie a přebytek chloru nelze v rozvodné síti trvale udržet, je pak vhodné místo chloru použít ozon nebo ClO<sub>2</sub>. Ozonace se velmi často doporučuje jako předoxidace surové vody pro vyšší úroveň eliminace organických látek a organismů z vody. [2]

#### **2.3.4.1 Dezinfekce chlorem a jeho sloučeninami**

Chlor je za normálních podmínek žlutozelený, dusivý plyn silně porušující sliznici dýchacích orgánů. Jeho hustota je 2,5 krát větší než hustota vzduchu. Bod varu je za normálního tlaku 34,1 °C, bod tuhnutí 101,5 °C. Tlak chloru se v uzavřené nádobě zvyšuje s teplotou: 0,101 MPa při 34,1 °C, 0,369 MPa při 0 °C a 0,665 MPa při 20 °C. Dodává se v ocelových lahvích (40 – 80 kg) nebo barelech (500 – 600 kg). Ve vodě je chlor poměrně dobře rozpustný a to v závislosti na teplotě. [5]

Použití chloru má řadu výhod. Chlor se vyznačuje zejména svou nízkou cenou, relativní stálostí ve vodných tocích, jeho dostupností a jednoduchostí dávkovacích zařízení. Na druhou stranu má toto činidlo i řadu nevýhod. Hlavní nevýhoda chloru je ta, že působí na organické látky a bakterie nejen oxidačně, ale i chloračně. Při chloračním působení vznikají některé

chlorované látky (trihalogenmethany), ale i směs dalších chlor-derivátů. Chlor také působí chloračně na polyfenolické nebo fenolické látky. Tyto látky se vyskytují ve vodě, neboť jsou častým metabolickým produktem řas či bakterií. Vzniklé chlor-fenoly jsou jedny z nejsilnějších páchnoucích látek. [3, 5]

Při úpravě vody se používá chlor jako nejběžnější dezinfekční a oxidační činidlo. Významnou veličinou je spotřeba chloru, což je množství chloru nezbytné k dosažení požadovaného přebytku aktivního chloru po určité době kontaktu chloru s vodou. Pokud se používají k hygienickému zabezpečení vody chlorované přípravky, pak je doporučena dle Vyhlášky č.252/2004 Sb. mezní hodnota pro volný chlor v pitné vodě 0,3 mg.l<sup>-1</sup> a pro celkový aktivní chlor (včetně vázaného) 0,4 mg.l<sup>-1</sup>. Při vyšších koncentracích vyvolává chlor nepříznivé pachové vjemy. Minimální hodnota chloru není pro pitnou vodu stanovena. Do vody je chlor dávkován chlorátory, jejichž princip spočívá v přívodu plynného chloru do uzavřené nádrže spolu s vodou. Teprve takto vytvořená chlorovaná voda je dávkována do upravené vody. Vzhledem k tomu, že se chlor po dávkování do vody spotřebovává kromě dezinfekce i na další reakce, je třeba správně zvolit dávku chloru tak, aby u spotřebitele byla koncentrace chloru v pitné vodě v souladu s vyhláškou č.252/2004 Sb. [1, 3, 5]

Molekulární chlor ve vodě hydrolyzuje podle rovnice:



Rovnovážný stav je za normálních podmínek posunut doprava. Chlor je ve vodě přítomen ve třech formách, tj. jako nehydrolyzovaný chlor, kyselina chlorná a jako chlornanový ion. Podíl jednotlivých forem chloru (Cl<sub>2</sub>, HClO, ClO<sup>-</sup>) závisí na koncentraci H<sup>+</sup>, tedy na pH prostředí. Při nízkém pH a velké koncentraci chloridových iontů je třeba počítat s neúplnou hydrolyzou. Podíl nehydrolyzovaného chloru z jeho celkového množství závisí na pH. [5, 13]

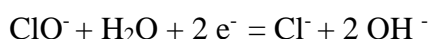
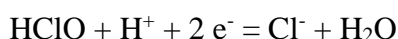
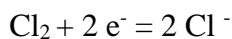
Poněkud složitější situace nastává v přítomnosti amonných iontů, které reagují s kyselinou chlornou za vzniku monochloraminu, kdy tato sloučenina dále reaguje opět s kyselinou chlornou za vzniku dichloraminu a při nízkém pH může dokonce vzniknout i trichloramin. Kromě toho reagují spolu chloraminy za vzniku dusíku a tím dochází ke ztrátě chloru. Díky tomu, že chloraminy po delší době opět hydrolyzují, je možné udržet přebytek chloru po delší dobu než při samotné chloraci. Tento způsob dezinfekce se používá pro zabezpečení dlouhých řadů (mezi úpravnou vody a spotřebitelem) a převážně u vod, které mají dobrou mikrobiologickou kvalitu. V praxi se obvykle dávkovaly amonné ionty ve formě síranu amonného a dávka chloru byla přizpůsobena dávce NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Výhoda této dezinfekce je v tom, že při reakci chloraminů s přirozenými organickými látkami nevznikají haloformy a tím je omezeno nebezpečí sekundárního znečištění. Bohužel toto činidlo na rozdíl od chloru nemá tak silné dezinfekční účinky a využití chloraminace se v posledních 20 letech ukázalo jako problematické. Souviselo to s poklesem spotřeby pitné vody. Důsledkem toho se prodloužila doba zdržení pitné vody v sítích a v rozvodech probíhaly procesy jako biologická nitrifikace amonných iontů na dusičnany. [13, 18]

Účinky chloru lze rozdělit na:

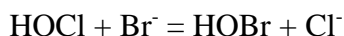
a) *oxidační*,

Chlor oxiduje anorganické i organické sloučeniny. S anorganickými látkami, jako jsou  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{NO}_2^-$ , je oxidace velmi rychlá, ale s organickými látkami je proces pomalejší. Trihalogenmethany (THM) obsahují jak chlor, tak i brom, protože přidáním  $\text{Cl}_2$  reagují i přítomné bromidy ( $\text{Br}^-$ ). [5, 20]

Oxidační účinky jednotlivých forem chloru lze vyjádřit rovnicemi:



Při obsahu bromidů ve vodě dochází během chlorace k navázání bromu. To je způsobené tím, že obsažené bromidy ve vodě reagují s kyselinou chlornou ( $\text{HOCl}$ ), kdy bromidy jsou oxidovány na brom za vzniku kyseliny bromné ( $\text{HOBr}$ ).  $\text{HOBr}$  má lepší aktivitu a afinitu než  $\text{HOCl}$  a proto reaguje rychleji s přírodními organickými prekursory. U vzniklých bromovaných vedlejších produktů (DBP) bylo zjištěno, že mají silnější karcinogenní účinky: [19, 20]



Oxidační účinky chloru a jeho sloučenin se hodnotí také podle působení těchto látek na o-tolin, který je jimi oxidován za vzniku žlutě zbarvené sloučeniny, což lze využít i pro fotometrické stanovení chloru. Podle jeho rychlosti reakce s o-tolinem poté rozlišujeme volný a vázaný chlor. Reakce s  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$  a  $\text{ClO}^-$  je okamžitá. Za to sloučeniny s vázaným aktivním chlorem, jako jsou chloraminy a některé organické chlorderiváty, jsou podstatně slabšími oxidovadly, a proto reagují s o-tolinem po delší dobu. [5]

b) *chlorační*,

kdy se chlor váže v molekule organických látek, aniž ji rozloží.

c) *oxidačně chlorační*,

při kterém se uplatňují oba zmíněné způsoby. Příkladem je reakce s amoniakem, nebo štěpení huminových látek za vzniku chloroformu ( $\text{CHCl}_3$ ) a dalších trihalogenmethanů.

d) *dezinfekční*,

kdy dochází k usmrcení choroboplodných zárodků, zejména bakterií a virů.

Rozeznáváme několik způsobů chlorace, které závisí na zařazení tohoto stupně v procesu úpravy vody:

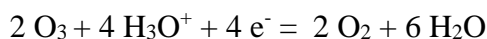
- *Předchlorace* – tento způsob se v dnešní době už nepoužívá, důvodem byla dlouhá doba kontaktu chloru s organickými látkami vyskytujícími se ve vodě. Tento stupeň úpravy mohl způsobit větší tvorbu vedlejších produktů dezinfekce.
- *Dochlorování* – tento způsob se používá převážně u dlouhých vodovodních sítí, aby nedošlo k sekundární kontaminaci vody.

- *Chloraminace* – tento způsob se používá při zabezpečení dlouhých řadů. Tímto způsobem je omezeno nebezpečí sekundárního znečištění.

#### 2.3.4.2 Použití ozonu

Ozon patří mezi účinný dezinfekční a oxidační prostředek, kdy se ozon ve vodě ve srovnání s redukcí chloru poměrně rychle rozpadá za vzniku atomárního kyslíku a dále se slučuje s molekulárním kyslíkem, nebo reaguje s přítomnými organickými či anorganickými látkami. Koncentrace ozonu v pitné vodě nesmí překročit hodnotu  $0,05 \mu\text{g.l}^{-1}$ . V atmosféře ozon vzniká z kyslíku vlivem ultrafialového záření nebo elektrickými výboji. Pro technické potřeby se vyrábí ozon v ozonizátorech ze vzduchu zbaveného vlhkosti (jinak se tvoří oxidy dusíku korodující elektrody) nebo z kyslíku. Ozon je za normálních podmínek plyn, poměrně nestálý, výrazně zapáchající, mírně namodralé barvy. Lehce reaguje s vodou. [1, 13]

Reakce ozonu s vodou probíhá podle rovnice:



Reakční mechanismus rozpadu je velmi složitý. Vedle koncentrace organických látek, anorganických složek schopných oxidace, teploty, pH se uplatňuje i vliv tuhé fáze. Rychlost rozpadu roste se vzrůstajícím pH, s rostoucím obsahem  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$  obsahem chloridů a dalších oxidovatelných složek. Důležitá vlastnost ozonu je jeho rozpustnost ve vodě, která je poměrně malá a závislá na teplotě a na parciálním tlaku v plynu. Ozon rozpuštěný ve vodě se samovolně rozkládá. Jak už bylo řečeno, ozon je silnějším oxidovadlem než chlor. Má proto i vysokou baktericidní účinnost. [1, 13]

Použití ozonu k dezinfekci má oproti ostatním dezinfekčním prostředkům řadu výhod. Ozon rozkládá huminové látky, barviva a fenoly bez vzniku látek zhoršující organoleptické vlastnosti vody. Biologicky obtížně rozložitelné látky štěpí na jednodušší. Bylo zjištěno, že dezinfekční účinky ozonu jsou větší než u chloru. Téměř okamžitě oxiduje  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$ , což snižuje jejich obsah ve vodě. Usmrcuje i viry. Ve srovnání s chlorem netvoří škodlivé produkty. Mezi nevýhody patří vysoká reaktivita způsobující krátkou dobu životnosti molekul  $\text{O}_3$  ve vodě. Tím je použití ozonu omezeno jen na dezinfekci vody velmi čisté a dopravované v kratších vodovodních řadech. Další nevýhodou je horší rozpustnost ve vodě, což vyžaduje větší objem reaktorů a složitější zařízení pro vnos do upravované vody. Při použití ozonu jako dezinfekčního činidla byl prokázán i vznik vedlejších produktů dezinfekce. Jedná se například o formaldehyd a bromičnany, kdy bylo zjištěno, že bromičnany jsou poměrně silný karcinogen. [1, 18]

#### 2.3.4.3 Ostatní způsoby dezinfekce vody

U dezinfekce malých zdrojů podzemní vody se využívá především působení některých těžkých kovů, jako jsou soli Ag a Cu, které působí oligodynamicky. Oba kovy se také používají jako účinné algicidní prostředky. Jejich dezinfekční účinek spočívá ve schopnosti těchto kovů koagulovat bílkoviny uvnitř bakterií. Soli stříbra jsou velmi účinné i v koncentracích řádově v  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . Záleží především na obsahu chloridů ve vodě. Oproti solím stříbra mají soli mědi menší baktericidní účinky. Mezi další způsoby dezinfekce se řadí dezinfekce ultrafialovými paprsky (tzv. aktivizace) a dezinfekce za použití ionizujícího záření. Ionizující záření vytváří ve vodě

reaktivní částice (ionty a elektrony) a elektricky neutrální volné radikály vody, které reagují s většinou organických a anorganických látek, zejména s biochemicky důležitými látkami. Likvidují i bakteriální znečištění. [13]

#### 2.3.4.4 Vedlejší produkty dezinfekce

Během vodárenské dezinfekce pitné vody se používají převážně takové látky, které mají silné oxidační účinky. Jejich cílem je usmrtit přítomné mikroorganismy a zajistit potřebnou kvalitu vody u spotřebitele. Jak už bylo zmíněno při použití chloru, jako dezinfekčního činidla, jeho chování není pouze oxidační, ale na látky přítomné ve vodě reaguje i chloračně. Tento fakt má za následek tvorbu vedlejších produktů dezinfekce.

Mezi nejvýznamnější vedlejší produkty chlorace patří trihalogenmethany (THM). Vzhledem k tomu, že chlor ve vodě nepůsobí na anorganické a organické látky jenom oxidačně, ale i chloračně. Nereaguje pouze s cílovými organismy, ale i s dalšími přítomnými látkami ve vodě za vzniku nežádoucích vedlejších produktů dezinfekce (DPB). Tyto vedlejší produkty chlorace – trihalogenmethany byly poprvé identifikovány J. Rookem v roce 1974. Od roku 1979 byly stanoveny maximální limity pro tyto kontaminující látky. Tento objev byl učiněn především díky bouřlivému rozvoji plynové chromatografie. Vedle trihalogenmethanů byly identifikovány i další látky, mezi které patří bromdichlormethan, dibromchlormethan a trichlormethan. Bromované DPB vznikají i v přítomnosti minimální koncentrace bromidů ve vodě. Další významné sloučeniny, které mohou vznikat při chloraci, jsou haloctové kyseliny (HAA), halogenované acetonitrily (HAN), halogenketony, haloaldehydy, chlorfenoly, chlorpikrin, a chlorkyany. [21]

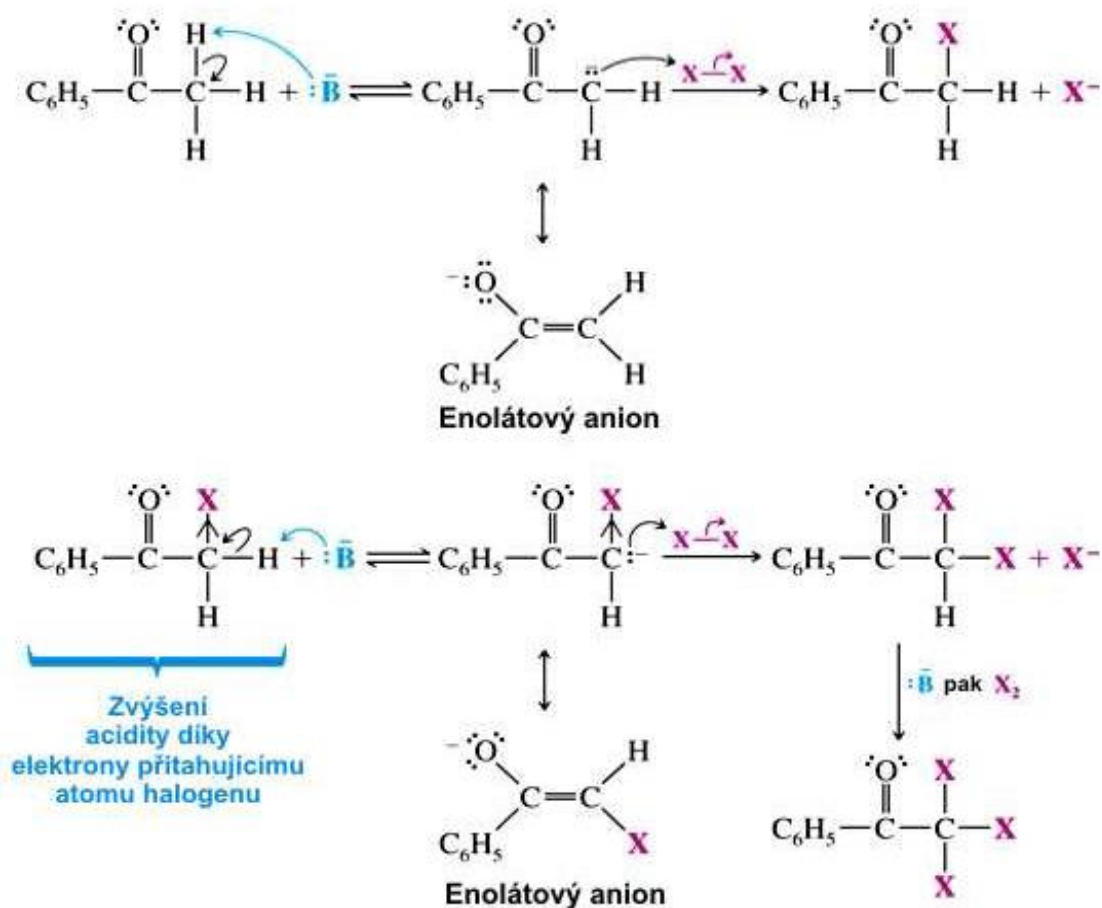
Tab. 4 Chlorované vedlejší produkty dezinfekce.[21]

Chemická třída	Chemické sloučeniny
Trihalogenmethany (THMs)	Chloroform ( $\text{CHCl}_3$ )
	Bromdichlormetan ( $\text{CHBrCl}_2$ )
	Dibromchlormetan ( $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ )
	Bromoform ( $\text{CHBr}_3$ )
Haloctové kyseliny (HAAs)	Kyselina monochloroctová (MCAA)
	Kyselina dichloroctová (DCAA)
	Kyselina trichloroctová (TCAA)
	Kyselina monobromoctová (MBAA)
	Kyselina dibromoctová (DBAA)
Halogenované acetonitrily (HANs)	Dichloracetonitril
	Bromchloracetonitril
	Dibromacetonitril
	Trichloracetonitril

THM patří do skupiny alifatických halogenderivátů. Jsou to těžké, nepochybně, nepolární látky. U trihalogenmethanů byl zjištěn nepříznivý vliv na lidské zdraví. Speciálně u bromovaných druhů bylo zjištěno, že jsou mnohem silnější karcinogeny a mutageny než chlorované druhy. Právě proto bromované THM druhy jsou toxičtější než chlorované druhy a tvorba B-DPB během dezinfekčních procesů vede k velkému znepokojení. Mezi nejrizikovější organické deriváty řadíme trichlormethan a bromdichlormethan, které se vyznačují jako nejvíce toxické a mutagenní látky. Chloroform je kromě karcinogenních účinků také látka s výraznými hepatotoxickými, narkotickými a neurotickými účinky. [22, 23]

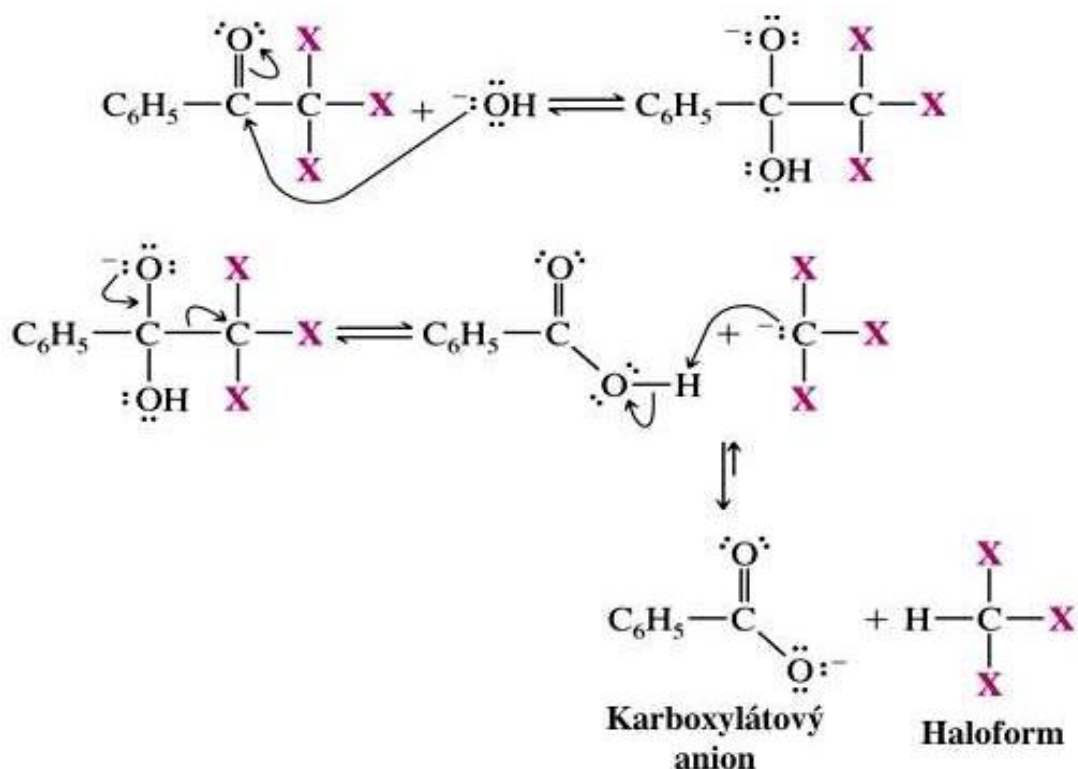
Pro zabezpečení lidského zdraví a udržení kvality pitné vody Agentura ochrany životního prostředí (USEPA) stanovila maximální limity kontaminujících látek pro celkové THM (THMs) na  $80 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Evropské společenství (ES) regulovalo koncentraci THM až na  $150 \mu\text{g.l}^{-1}$  do roku 2008, po roce 2008 na  $100 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Podle směrnice 80/778/EC členským státům Evropského společenství byly povoleny vlastní předpisy. Několik evropských zemí přijalo své vlastní maximální kontaminační limity (MCL) pro vedlejší produkty dezinfekce. V Rakousku, Švýcarsku a Lucembursku a Německu byly povoleny regulační limity na 30, 25, 50  $\mu\text{g.l}^{-1}$ . U mimo evropských států se regulační limity pohybovaly ( $80 \mu\text{g.l}^{-1}$  pro USA,  $250 \mu\text{g.l}^{-1}$  v Austrálii a  $100 \mu\text{g.l}^{-1}$  v Kanadě). V České republice podle Vyhlášky č.252/2004 Sb. Je koncentrace všech trihalogenmethanů limitována na  $100 \mu\text{g.l}^{-1}$ . [24]

Trihalogenmethany vznikají tzv. haloformovou reakcí, která probíhá během chlorace seskupením dvou hydroxylových skupin v poloze 1, 3 na benzenovém jádře. V alkalickém prostředí reagují halogeny se sloučeninami s funkční methylketonovou skupinou za vzniku THM. Bromované haloformy vznikají díky přítomnosti byť i stopového množství bromidů ve vodách. Zásada poté způsobí odštěpení protonu z  $\alpha$ -uhlíku vedle karbonylové skupiny a dojde k reakci vzniklého karbaniontu s halogenem na trihalogenmethylalkylketon. Na tomto uhlíku probíhá vícenásobná halogenace. [18, 25]



Obr. 1. Bazicky katalyzovaná halogenace ketonů. [26]

Hydroxidový ion napadá karbonylový uhlík trihalo-ketonu a způsobí tak rozštěpení vazby uhlík-uhlík mezi karbonylovým uhlíkem a trihalomethylovou skupinou. Tento krok je způsobený neobvyklou stabilitou této skupiny. Díky třem elektronegativním atomům halogenů je záporný náboj v této skupině rozptýlen. V poslední fázi přejde proton, který je přítomný v karboxylové kyselině k trihalomethylové skupině. Vznikne karboxylátový aniont a haloform. [24, 26]



Obr. 2. Haloformová reakce – štěpení uhlíkové vazby. [26]

Reakce huminových látek s chlorem za vzniku haloformů je jednou z nejpomalejších reakcí. Reakce se dostává do rovnovážného stavu až po 24 – 100 hodinách. Proto největší podíl haloformů vzniká až ve vodovodní síti. Značný vliv na tvorbu DPB má charakter přítomných látek ve vodě. Fulvokyseliny a kyselější frakce huminových látek mají za následek vyšší tvorbu chloroformu než vysokomolekulární, barevnější a méně kyselější frakce. Obecně nelze říct, jaká koncentrace vznikne z jednotkového množství huminových látek, protože tvorba THM je značně závislá na reakčních podmínkách, jako složení vody (koncentrace amonných iontů, bromidů), teplota vody, dávka chloru, pH, charakter huminových látek. [18, 27]

Liu et al. ve své studii zkoumali vliv běžných iontů ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) vyskytujících se ve vodě na tvorbu THM a HAA během chlorace kyseliny tříslové. Výsledky ukázaly, že přítomnost kovových iontů má inhibiční účinky při tvorbě THM. Podobný ráz měla přítomnost vícenásobných kovových iontů. Komplexotvorný krok, který vedl k odchylce v elektronové hustotě aktivních míst na aromatickém kruhu kyseliny tříslové, byl identifikován jako klíčový faktor k redukci THM. [28]

Mnoho autorů, jak už bylo zmíněno, se snažilo prozkoumat jednotlivé frakce, které by podaly a zlepšily kontrolu tvorby vedlejších produktů dezinfekce. Byl také zkoumán



rozpuštěný organický uhlík (DOC), který je definován jako materiál, který projde přes filtr o velikosti pórů 0,45  $\mu\text{m}$ . Může způsobit nejen estetické problémy, jako jsou barva, zápach, chuť, ale může dojít i k transportu organických či anorganických kontaminantů dokonce i k tvorbě nežádoucích DPB. Pochopení vlastností rozpustných organických látek (DOM) je jedna z významných zkoumání zajišťující lepší kontrolu kvality vody. Jak fyzikální, tak i chemické vlastnosti hrají důležitou roli v procesech, jako jsou koagulace, filtrace, ale i dezinfekce. Proto je nezbytné pochopit vlastnosti přírodní organické hmoty, která ovlivňuje molekulovou hmotnost (MW), velikost, hydrofobnost, potenciál tvorby THM (THM FP), absorpance ( $A_{254}$ ) pro výběr nejefektivnějších procesů úpravy vody. [9]

QunshanWei et al. svou studii zaměřili k pochopení vlastností rozpustné organické hmoty. DOM získané ze 4 typických čínských zdrojů byly izolovány na jednotlivé frakce pomocí adsorpce na bázi pryskyřice XAD-8 a XAD-4 a ultrafiltrační techniky (UF). Eluáty byly analyzovány pomocí DOC,  $A_{254}$  a na základě test THM FP. Na základě testu THM FP byla hlavní sloučenina, která se vyskytovala ve všech vzorcích vody, hydrofobní kyselina, ta tvořila 40 % obsahu DOC a tvořila převážnou část THM prekursorů, což činilo 40 % z celkové THM FP. Druhý větší podíl tvořily hydrofilní látky (HiM). Na základě molekulových hmotností, frakce s molekulovou hmotností  $MW < 1 \text{ kDa}$  byly hlavní složkou THM prekursorů ve všech vzorcích vody. [9]

Eish et al. použili k frakci tenkovrstvou chromatografii (TLC), díky které se snažili lépe charakterizovat vodní huminový materiál. K hodnocení využili test THM FP. Huminový materiál získaný z instituce International Humic Substances Society (IHSS) obsahoval huminové kyseliny a fulvokyseliny ze severské nádrže (NO) a z řeky Suwannee (SW). Huminový materiál byl připravený při pH 6 a 9. U tenkovrstvé chromatografie byl použit silikagel a jako mobilní fáze bylo použito rozpouštědlo metanol:etylacetát v poměru 2:1. Na základě retenčního faktoru byly identifikované 3 stejné frakce ve všech zkoumaných substancích. Tři primární frakce získané z fulvokyselin při pH 6 (NO-FA-6) významně přispěly k tvorbě THM. První ze tří primárních frakcí obsahovala většinu hydrofobní části a ta přispěla k výrazné tvorbě chloroformu, proto ve svém výzkumu došli k závěru, že frakce I se skládá z nejvíce reakčního druhu materiálu získané ze Severské nádrže, které reagují během chlorace. [10]

Zhang et al. byl z dalších, kteří se snažili zjistit změny a charakterizovat přírodní organické látky (NOM) v experimentálním technologickém procesu. Vzorky vody byly hodnoceny na základě DOC,  $A_{254}$ , a THM FP. Technologické stupně se skládaly z koagulace a použití ultrafiltračních membrán. Huminová voda byla rozdělena pomocí ultrafiltračních membrán do skupin lišících se molekulovou hmotností (30, 10, 3, 1 kDa). Na základě měření, organické látky s malou molekulovou hmotností ve všech vzorcích hrály důležitou roli ve tvorbě THM. Maximální hodnoty THM FP měly frakce o velikosti  $MW < 1 \text{ kDa}$ . Druhou částí studie bylo sledovat koncentrace DBP FP v závislosti na změně podmínek. Zkoumali tvorbu vedlejších produktů dezinfekce (DPB) po různou dobu filtrace (20, 30, 40 min.). Pro různou dobu filtrace a ve všech vzorcích měl největší zastoupení chloroform, což činilo víc než 60 % v THM FP a koncentrace ostatních sloučenin klesala v pořadí  $\text{CHCl}_3 > \text{CHCl}_2\text{Br} > \text{CHClBr}_2 > \text{CHBr}_3$ . Po prodloužení doby filtrace koncentrace THM FP a HAA FP rostla. Tempo růstu THM FP bylo nižší než u HAA FP. Důvodem mohlo být to, že ultrafiltrační membrány mají tendenci zadržet hydrofilní frakce organické hmoty při úpravě vody koagulací a tvorba HAA FP je

výrazně ovlivněna hydrofilními frakcemi, zatímco THM FP závisí více na hydrofobních částích. [11]

Xue Shuang et al. Použili sekundárně vyčištěnou odtokovou vodu z čistírny odpadních vod Wenchang. Vzorky odpadní vody byly filtrovány přes membrány o různých velikostech pórů (1,2; 0,45; 0,1 a 0,025  $\mu\text{m}$ ) a rozděleny na následné frakce: partikulární organický uhlík POC (1,2 – 0,45  $\mu\text{m}$ ), koloidní organický uhlík COC (0,45 – 0,1  $\mu\text{m}$ ), jemný koloidní organický uhlík (0,1 – 0,025  $\mu\text{m}$ ) a rozpustný organický uhlík DOC (<0,025  $\mu\text{m}$ ). Navíc frakce menší než < 0,45  $\mu\text{m}$  byly dále izolovány pomocí pryskyřice XAD-8 a XAD-4 na hydrofobní kyselinu (HPO-A), hydrofobní neutrální částice (HPO-N), transfilní kyselinu (TPI-A), transfilní neutrální částice (TPI-N) a hydrofilní frakce (HPI). Jednotlivé frakce byly hodnoceny na základě THM FP,  $A_{254}$ . Výsledky studie ukázaly, že mezi organickými frakcemi je DOC a POC mezi hlavními reakčními skupinami při tvorbě THM FP, což činilo 85 % a 10 %. Hydrofobní kyselina měla největší reaktivitu ve tvorbě THM ve srovnání s ostatními frakcemi. Výsledky v dalších studiích ukazovaly reaktivitu mezi frakcemi, které klesaly v pořadí HPO-A > TPI-A > HPI. (Owen a spol. 1993; Chow a spol. 2006). [12]

Philippe et al. se ve své studii snažili charakterizovat a lépe identifikovat prekursorů s použitím modelových NOM náhražek, které nám umožňují zkoumat přírodní organickou hmotu (NOM) a jejich upravitelnost pomocí fotokatalytické oxidace. Devět zástupců NOM (složené z aminokyselin, sacharidů a fenolových sloučenin) bylo hodnoceno na základě vlivu retenčního času, DOC a měření THM FP. Snížení potenciálu tvorby  $\text{CHCl}_3$  pomocí fotokatalytické oxidace s dávkou 10  $\text{g.l}^{-1}$   $\text{TiO}_2$  po dobu 10 minut bylo významné u resorcinolu a kyseliny tříslové, což jsou hydrofobní látky. Při srovnání s měřenou zbytkovou koncentrací DOC byla fotokatalytická oxidace významná u snížení většiny NOM náhražek. Zejména pro kyselinu tříslovou, resorcinol, L-glutamovou kyselinu, D-xylozu. Výsledky ukazují, že velké hydrofobní a aniontové sloučeniny byly jako jediné významně odstraněny během tmavé adsorpce na  $\text{TiO}_2$ . U dalších dvou aniontových druhů, L-glutamové a L-aspartové kyseliny, které byly mírně odstraněny, lze ukázat, že i malé a hydrofilní látky mohou také hrát důležitou roli při adsorpci na  $\text{TiO}_2$ . [23]

#### **2.3.4.5 Prevence vzniku vedlejších produktů dezinfekce**

Odstranění prekursorů tvorby vedlejších produktů dezinfekce před chlorací je jedním z nejspolehlivějších způsobů, jak snížit koncentrace haloformů ve vodě. Odstranění prekursorů je možno docílit jak dokonalejší ochranou zdroje, tak použitím účinných technologických postupů úpravy vody, včetně volby takových podmínek, aby úprava byla co nejoptimálnější. Týká se to převážně druhu a dávky koagulantu, zatížení jednotlivých stupňů úpravy atd. Snižováním koncentrace prekursorů na vzniku trihalogenmethanů se u nás zabýval V. Janda (1985), který se pokusil omezit vyšší tvorbu vedlejších produktů dezinfekce třemi způsoby:

- odstranění prekursoru haloformů – čiření a separace suspenze se ukazují jako nejúčinnější prostředek při odstranění prekursorů, dále můžou být použity sorpční procesy či oxidační procesy.
- odstranění již vzniklých haloformů – odstranění již vzniklých haloformů není příliš efektivní. Můžou zde být použity jak sorpční procesy.
- použití takových dezinfekčních postupů, při nichž vedlejší produkty nevznikají vůbec nebo ve velmi nízkých koncentracích. [27]

Odstranění již vzniklých produktů dezinfekce z vody je poměrně obtížné (málo účinné a velmi nákladné). Aplikace běžných vodárenských postupů (aerace, adsorpce na práškovém nebo zrněném aktivním uhlí) se pro odstranění chloroformu ukázala jako velmi málo účinná. [27]

## 2.4 Vybrané ukazatele jakosti vody

Výskyt organických látek ve vodách klade stále větší požadavky na jejich identifikaci a kvantifikaci ve vodě. Vzhledem k tomu, že jednotlivé identifikace jsou nejen velmi složité (jde o směsi neznámého složení či zastoupení jednotlivých látek, ale jsou též časově i finančně náročné. Stanovení jednotlivých organických látek má význam především u látek hygienicky a zdravotně závadných. S ohledem na množství tvorby vedlejších produktů dezinfekce mají velký význam skupinová stanovení, jako jsou stanovení rozpuštěného organického uhlíku (DOC), absorpce při vlnové délce 254 nm ( $A_{254}$ ), chemická spotřeba kyslíku ( $CHSK_{Mn}$ ) a barva. Vedle těchto ukazatelů můžeme použít i další skupinový ukazatel – stanovení potenciálu tvorby trihalogenmethanů (PTHM), který je založen na vztahu mezi obsahem organických látek a vedlejších produktů dezinfekce vody pomocí chloru. [2, 7]

### 2.4.1 Barva

Přítomnost látek huminového charakteru v přírodních vodách způsobuje zbarvení vody, nejčastěji zelenožluté až hnědé. Intenzita zbarvení je poté vyjádřena v  $mg.l^{-1}$  Pt. Používá se několik způsobů stanovení barvy:

- Vizuální stanovení barvy – vzorky vody jsou porovnávány s řadou srovnávacích roztoků barevných standardů připravených ze směsi roztoku chloroplaticitanu draselného a chloridu kobaltnatého. Srovnávací roztoky a vzorky vody jsou umístěny do Nesslerových válců, ve kterých jsou porovnávány.
- Stanovení skutečné barvy optickými přístroji – tímto způsobem se měří absorpce při vlnových délkách 350 až 780 nm (jedná se tedy o viditelnou oblast světla). Tento rozsah umožňuje získat objektivní hodnocení skutečné barvy vody. Ze získaného spektra lze vyhodnotit barevný odstín vody. [29]

### 2.4.2 Absorbance při 254 nm

Látky s aromatickými skupinami absorbují záření v ultrafialové oblasti. Absorpční maximum závisí na počtu aromatických skupin. Pro stanovení organických látek se používá vlnová délka 254 nm. Toto stanovení je velmi rychlé, což umožňuje rozhodnout o nutnosti další analýzy vzorku. [29]

### 2.4.3 Chemická spotřeba kyslíku ( $CHSK_{Mn}$ )

Tento ukazatel je definován jako hmotností koncentrace kyslíku, která je ekvivalentní hmotnosti silného oxidačního činidla spotřebovaného za reakčních podmínek.  $CHSK$  patří mezi nespecifické ukazatele vody a jeho hodnota slouží k odhadu znečištění vody. Udává se v jednotkách  $mg.l^{-1}$ . Výhodou stanovení je jednoduché provedení a časová nenáročnost. Hlavní nevýhodou je nízký stupeň oxidace většiny organických látek, proto výsledky  $CHSK$  nejsou chápány jako ukazatel obsahu organických látek, ale spíše ukazatel jakosti vody. [29]

## 2.4.4 Stanovení trihalogenmethanů

Díky tomu, že trihalogenmethany jsou těkavé látky a jejich bod varu je nižší než bod varu vody, jsou tyto sloučeniny lehce izolovatelné z vody, což je možné analyticky využít. Na druhé straně způsobují problémy při odběru a uchovávání vzorků. Pro stanovení těchto organických látek ve vodě se nejčastěji používá plynová chromatografie. I když detektory u plynové chromatografie v současné době vynikají vysokou citlivostí, jejich citlivost nepostačuje k tomu, abychom mohli analyzovat přímo vzorky vody na úrovni nízkých koncentrací. Médiem, do kterého je možné tyto látky z vody převést, je plyn. Izolace trihalogenmethanů může být provedena několika analytickými postupy:

- *statický "headspace"*, založena na analýze plynné fáze, která je v rovnováze se zkoumanou vodou v uzavřeném systému. K odběru plynné fáze se používá plynotěsná stříkačka, kdy vzorek je nastříkovan přímo na kolonu chromatografu.
- *dynamický "headspace" (stripovací metoda)* u této metody je vzorek probubláván proudem inertního plynu, kdy těkavé organické látky přestupují z vody do bublin plynu. Poté je proud plynu veden přes sorbent, na němž se obsažené látky v plynu zachytí. Před chromatografickou analýzou jsou látky zachycené na sorbentu uvolněny termickou desorpčí nebo desorpčí rozpouštědlem.
- *extrakce tuhou fází* u této metody jsou analyzované látky ve vzorcích vody přímo zachycovány na vhodném sorbentu. Pro oddělení sorbentu od roztoku je zachycený analyt uvolněn rozpouštědlem.
- *mikroextrakce tuhou fází (SPME)* do vzorku vody se ponoří speciální křemenné vlákno pokryté sorpční vrstvou. Analyt je sorbován na vlákno tak dlouho, dokud není vytvořena rovnováha. Po ukončení sorpce je jehla zavedena do injektoru plynového chromatografu. [29]

K analytickému zakončení se používá plynová chromatografie s detektory, mezi které patří detektor elektronového záchytu, plamenově-ionizační detektor a hmotnostní spektrometr.

## 2.5 Potenciál tvorby Trihalogenmethanů (THM FP)

### 2.5.1 Vývoj metody stanovení potenciálu tvorby THM

Od roku 1974, kdyby byly poprvé identifikovány a analyzovány trihalogenmethany vznikající během chlorace vody, se rozvinuly metody za účelem sledování těchto látek. Od mapování výskytu, přes zjišťování a sledování prekursorů a jejich vzniku až po využití potenciálu tvorby THM, kdy jejich hlavním cílem bylo zajistit zlepšení kvality pitné vody.

A. A. Stevens a J. M. Symons poprvé popsali metodu stanovení THM FP a definovali potenciál tvorby trihalogenmethanů, který chápali jako množství nezreagovaných prekursorů THM v daném systému za daných podmínek. Podstatou zkoušky bylo odečtení získané koncentrace THM v okamžiku odběru od konečné koncentrace THM po příslušné době kontaktu. Ve své práci se kromě stanovení THM FP zabývali řadou podmínek (vliv pH, teploty, zbytkového chloru), které ovlivňují vznik THM. [30]

N. Tambo and T. Kamei definovali test potenciál tvorby THM (THM FP) jako množství vzniklých THM při podmínkách 20 °C, pH 7, reakční doba 24 hod.. Při těchto podmínkách

použili THM FP k hodnocení odstranitelnosti jednotlivých frakcí organických látek z vody. [31]

B. Batchelor et al. modifikovali test THM FP, kdy místo chloru použili v testu jod a brom, který vzniká při chloraci vody z bromidů a jodidů obsažených ve vodě a rychleji reaguje s přírodními organickými látkami. Výsledkem tohoto pokusu byla snazší detekce vzniklých haloformů za pomoci absorbance v UV oblasti při 223 a 349 nm po extrakci haloformů do hexanu. Teplotní podmínky 25; 50 a 100 °C při pH 7 (upravované pomocí fosfátového pufru) přispěly ke zvýšení rychlosti testu. [32]

Od devadesátých let se metodě stanovení potenciálu tvorby trihalogenmethanů věnovala značná pozornost díky jejímu využívání k charakterizaci jakosti vody. Začaly se používat i různé modifikace stanovení potenciálu vzniku THM. Tato metoda se začala vytvářet do dvou základních forem. První z nich, která je v podobě testu za podmínek simulujících poměry v konkrétním distribučním systému (SDS THM FP test), má uplatnění a smysl především pro sledování a hodnocení situace pro dané zdroje, technologie úpravy a systém rozvodu pitné vody. Druhé pojetí – v podobě standardního testu založeného na principu maximálního postižení výskytu látek, které jsou v poslední fázi schopny poskytnout trihalogenmethany, umožňuje posuzování jakosti vody z různých zdrojů, především přítomnost určitých makromolekulárních látek. Díky tomu se test THM FP začal využívat jako další nástroj pro sledování a řízení procesů úpravy vody. [24]

V srpnu roku 2001 vznikla v České republice technická norma TNV 75 7549, jejímž předmětem je stanovení potenciálu THM za normalizačních podmínek jejich vzniku. Podstatou zkoušky je rozdíl mezi obsahem trihalogenmethanů v původním vzorku ( $TTHM_0$ ) a jejich obsahem po reakční době 7 dnů ( $TTHM_7$ ) od nachlorování za definovaných podmínek (doba reakce 7 dní, koncentrace volného zbytkové  $Cl_2$  na konci reakce 3 – 5  $mg.l^{-1}$ ,  $T = 25 \pm 2$  °C, hodnota pH 7,0  $\pm$  0,2). [33]

### 2.5.2 Využití THM FP

Stále přísnější normy pro pitnou vodu vedou k použití takových technologických procesů či k alternativám v klasickém vodárenském procesu při úpravě pitné vody, které by zajistilo ještě lepší a efektivnější kontrolu přírodních organických látek (NOM), snížení prekursorů a kontrolu vedlejších produktů dezinfekce (DPB). S cílem minimalizovat vznik vedlejších produktů dezinfekce, byly přijaty nebo zlepšeny mnohé technologie na úpravu vody, včetně rozšířené koagulace, adsorpce, membránové filtrace, fotokatalýzy, iontové výměny.

Jak už bylo zmíněno v předešlé kapitole, tradiční úprava vody s použitím koagulace/flokuace je nejúčinnější proces, který je zaměřený na odstranění NOM a turbidity během úpravy pitné vody. Bohužel je tato technologie limitující při odstranění malých molekul DPB prekursorů. Rozsáhlé výzkumy na odstranění DBP prekursorů pomocí koagulace ukázaly, že 87 – 99 % huminových kyselin a 87 % bromidů je odstraněno pomocí použití koagulantu chloridu hlinitého ( $AlCl_3$ ). Iriarte-Velasco et al. zjistil, že tvorba potenciálu  $CHCl_3$  v koagulované vodě vzrostla, když se snižovala molekulová hmotnost prekursorů. Gerrity et al. zjistil, že pouhých 20 – 30 % vytvořených THM lze odstranit rozšířenou koagulací. Použití rozšířené koagulace je podle US EPA neoptimálnější cesta pro kontrolu DBP prekursorů v prvním stupni, díky své vysoké účinnosti při odstranění přírodní organické hmoty. (Morris a spol., 1992). [34, 35]

Kromě těchto metod bylo během desetiletí zaznamenáno zvýšení využití technologií s použitím nízkotlakové membránové filtrační technologie. Dnešní mikrofiltrace a nanofiltrace přináší alternativu v tradičním procesu pro zlepšení kvality pitné vody. V poslední době se rozvinula technologie koagulace kombinovaná s UF membránovými procesy. Kabsch-Korbutowicz zjistil, že koagulace s filtrací zajistili vyšší odstranění NOM než filtrační procesy. [36]

Iriarte-Velasco et al. ve své studii hodnotili účinnost koagulantu  $\text{AlSO}_4$  a polychloridu hlinitého (PACl) při úpravě povrchové vody s nízkou koncentrací rozpustného organického uhlíku (DOC v rozsahu  $2,1 - 2,4 \text{ mg.l}^{-1}$ ) a s nízkou a vysokou alkalitou a tvrdostí vody. Efektivnost byla hodnocena na základě měření DOC,  $A_{254}$  a testu potenciálu tvorby THM (THM FP). Výsledky získané v rámci této studie ukazují, že při současném procesu koagulace-srážení by vyžadovalo úpravu pH na kyselější podmínky. Experimenty se surovou vodou a vodou s upravenou tvrdostí a alkalitou ukázaly, že PACl, jako koagulant pracoval lépe při rozdílném pH při odstranění DOC, absorbance a THM prekursorů. PACl vykazoval vyšší účinnost odstranění za všech proměnných podmínek (za vysoké, nízké alkality a tvrdosti vody). Použití koagulantu  $\text{AlSO}_4$  je více citlivé na změnu provozních podmínek, převážně na změnu pH. Například u vzorku surové vody s použitím  $\text{AlSO}_4$  umožňuje průměrné odstranění THM FP cca. 45 %, zatímco u použití PACl odstranění vzrostlo na 70 %. Byl také sledován vztah mezi  $A_{254}$  a THM FP. Výsledky ukázaly, že vztah mezi  $A_{254}$  a THM FP je přesnější a spolehlivější pro monitorování odstranění THM FP při použití koagulantu PACl. V druhé části studie zkoumali jednotlivé frakce a jejich podíl na tvorbě trihalogenmethanů. Frakce o velikosti  $\text{MW} < 1 \text{ kDa}$  přispěly k největší tvorbě THM v surové vodě. Zajímavé bylo to, že po úpravě koagulací-srážením vzrostl počet malých molekul. Tento fakt je způsobený tím, že koagulace přednostně odstraňuje látky s větší molekulovou hmotností. [37]

Childress et al. ve své studii použili test THM FP k hodnocení účinnosti rozšířené koagulace zaměřené na optimalizaci čiření s ohledem na minimální tvorbu vedlejších produktů dezinfekce. Snížení PTHM bylo závislé na dávce koagulantu  $\text{FeCl}_3$ . Při porovnání PTHM s ukazateli TOC a  $A_{254}$  byl trend snížení obdobný. [7]

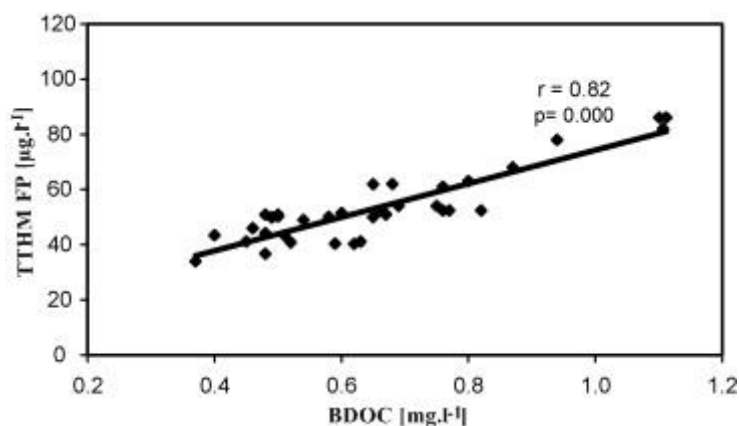
Liu et al. se ve své studii pokusili navrhnout technologickou strategii, kterou by zvýšili odstranění NOM a minimalizovali tak tvorbu vedlejších produktů dezinfekce (DBP). Kdy na základě těchto výsledků chtěli optimalizovat provozní parametry. Při pokusech použili vodu s vysokou koncentrací přírodních organických látek. Výsledky byly hodnoceny na základě THM FP,  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ , DOC a  $A_{254}$ . V úpravě pitné vody byly zahrnuty hlavní procesy: statické míchání, koagulace, sedimentace, filtrace a chlorace. Výsledky této studie uváděly zlepšení k vyřešení redukce NOM pomocí rozšířené koagulace s použitím kombinace  $\text{KMnO}_4$  a  $\text{FeCl}_3$  a snížení dávky chloru během stupně předchlorování. Kombinace  $\text{KMnO}_4$  a  $\text{FeCl}_3$  přispěla k tvorbě větších vloček. Vyšší dávky během předchlorování a dochlorování vedly k vysoké tvorbě trihalogenmethanů. Na základě těchto výsledků došli k závěru, že je důležité zvažovat dávku chloru a nejlépe nahradit stupeň přechlorování za jiný. Použití koagulace s kombinací  $\text{KMnO}_4$  a  $\text{FeCl}_3$  mohlo být použito jako řešení,  $\text{KMnO}_4$  je vhodná alternativa kvůli jeho dostupnosti, dobré adsorpční aktivitě vůči přírodním organickým látkám, a zároveň může působit jako podpora při sedimentaci. [38]

Stuart et al. ve své studii použili potenciál tvorby THM (THM FP) jako náhradní test pro měření organických polutantů z domácností, průsaků ze skládek a z odpadních vod

v podzemní vodě. Podzemní voda může obsahovat různý rozsah organických sloučenin, ale jen malé procento podzemních vod je těmito látkami znečištěno. Tento fakt znemožňuje použít ukazatel měření koncentrace DOC. THM FP, souvisí s koncentrací rozpustného organického uhlíku (DOC). Tato studie ukázala, že test THM FP poskytuje citlivé měření dokonce i při nízké koncentraci organických kontaminantů a může být použita jako náhrada místo měření koncentrace rozpustného organického uhlíku (DOC), kde je obtížné a těžké měřit s tímto ukazatelem. [44]

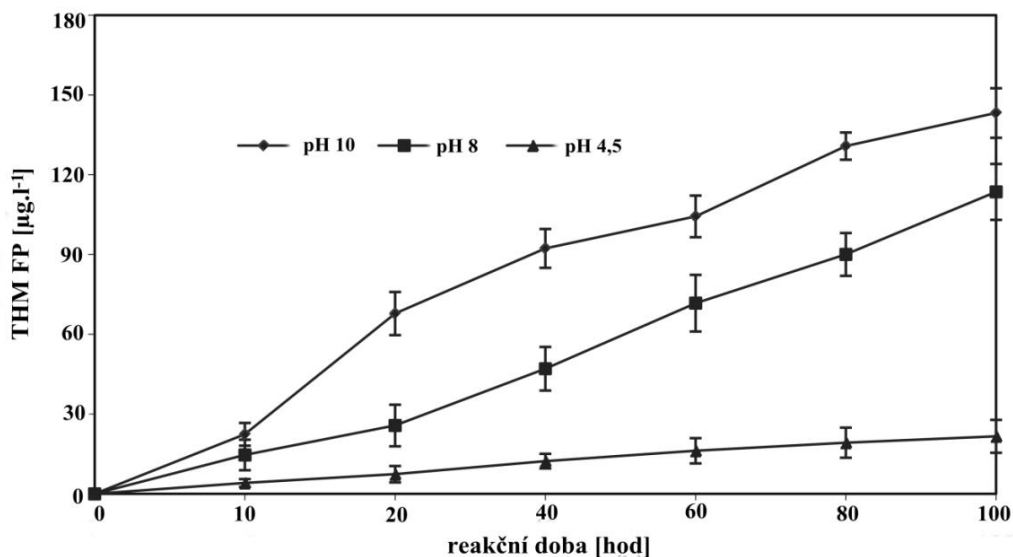
Zhang Junzhiet al. studovali potenciál tvorby čtyř trihalogenmethanů (THM FP) a 7 haloctových kyselin (HAA FP) ve 13 zdrojích vody v Číně. Tuto studii uskutečnili se vzorky vody pomocí testu simulující podmínky v systému (SDS – simulated distribution system). Těmito testy chtěli ověřit, které hlavní složky THM a HAA vznikají. Chlorační test byl prováděn při pH 7, dávce chloru  $1 \text{ mg.l}^{-1}$  po dobu 24 hodin. Největší zastoupení u trihalogenmethanů měl chloroform a bromdichlormethan, u haloctových kyselin to byla kyselina dichloroctová a trichloroctová. Tvorba bromovaných vedlejších produktů byla vyšší u bromovaných trihalogenmethanů než u Br-HAA. Tvorba bromovaných vedlejších produktů dezinfekce (Br-DBP) vedla k znepokojení, když koncentrace bromidů ve vodě byla přes  $100 \text{ mg.l}^{-1}$ . [19]

Teksoy A. et al. ve své studii zkoumali tvorbu druhů trihalogenmethanů ve vodách upravovaných různými metodami a stanovili účinnost použití různých metod pro kontrolu DBP prekursorů v pitné vodě. V druhé části studie zjišťovali poměr druhů THM ve vodě po různých úpravách. Experimenty byly provedeny pomocí preozonizace, postozonizace, rozšířené koagulace, rychlé pískové filtrace, adsorpce na aktivním uhlí a UV záření. Upravená voda byla analyzována pomocí měření koncentrace rozpustného organického uhlíku (DOC), biologicky odbouratelný organický uhlík (BDOC), testu THM FP, koncentrace bromidu a bromičnanu a  $A_{254}$ . Hodnoty  $A_{254}$  se lišily u ošetřených vod různými úpravami. Z výsledku studie bylo prokázáno, že úprava UV zářením nebyla účinná při odstraňování DOC. Při použití ozonu, se zvýšilo odstranění UV absorbující NOM částic. Jedno vysvětlení pro tento výsledek je takové, že ozon reaguje s aromatickým podílem přírodních organických látek, což vede k výrazným poklesům  $A_{254}$  během preozonizace. Nízká nebo vysoká hladina THM FP ve vodě souvisí s DOC koncentrací. Mnohem silnější odstranění DOC bylo dosaženo pomocí ozonizace před koagulací nebo po filtraci. To mohlo být přičítáno možnou mineralizací během ozonizace. Hodnoty THM FP u vod upravených rozšířenou koagulací, filtrací a postozonizací byly vysoké. Z toho důvodu byla vyšší koncentrace BDOC v upravené vodě. To vedlo k závěru, že biologicky rozložitelný organický uhlík vede ke vzniku vysokých koncentrací trihalogenmethanů. V závěru bylo zhodnoceno, že nejúčinnější kombinací pro snižování prekursorů THM je použití preozonizace, rozšířené koagulace a použití filtrace se sorbentem aktivního uhlí. I když v předchozích studiích zjistili, že hydrofobní frakce způsobují tvorbu THM, výsledky této studie ukázaly, že i biologicky rozložitelné přírodní složky NOM mohou také produkovat trihalogenmethany, což plyne ze silné korelace mezi BDOC a THM FP, kterou můžeme vidět na obr. 3. [22]



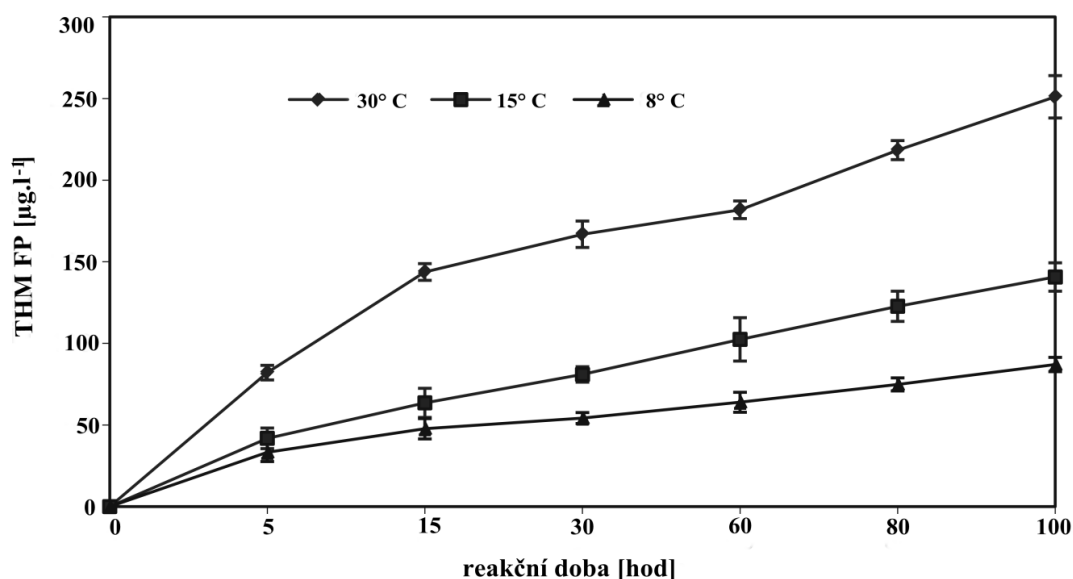
Obr. 3. Korelace mezi BDOC a THM FP. [22]

Objektem studie Fooladvand et al. bylo prozkoumat potenciál tvorby THM v řece Karoon zaměřený na několik faktorů ovlivňujících THM FP. Mezi faktory patří celkový organický uhlík (TOC), pH, dávka chloru, teplota vody a sezónní výkyvy. Výsledky ukázaly a potvrdily, že THM FP je ovlivněna mnoha parametry, včetně TOC (celkový organický uhlík), pH, teplotou, obsahem chloru a sezónních výkyvů. Tvorba THM stoupala s koncentrací huminových látek ve vodě. Zjistili, že pH je významný parametr pro tvorbu trihalogenmethanů. Pozitivní byly i výsledky sezónních výkyvů a kolísání teploty vody, které výrazně ovlivnili THM FP. Výsledky měřené v řece Karoon v Iráku ukázaly nejvyšší úroveň THM FP v létě, kdy teplota vody přesahovala 26 °C. Vliv pH a teploty vody na tvorbu trihalogenmethanů (THM FP) můžeme vidět na obrázku 4 a 5. [39]



Obr. 4. Vliv pH na THM FP (voda pH 7,32, dávka chloru 10 mg.l<sup>-1</sup>). [24]





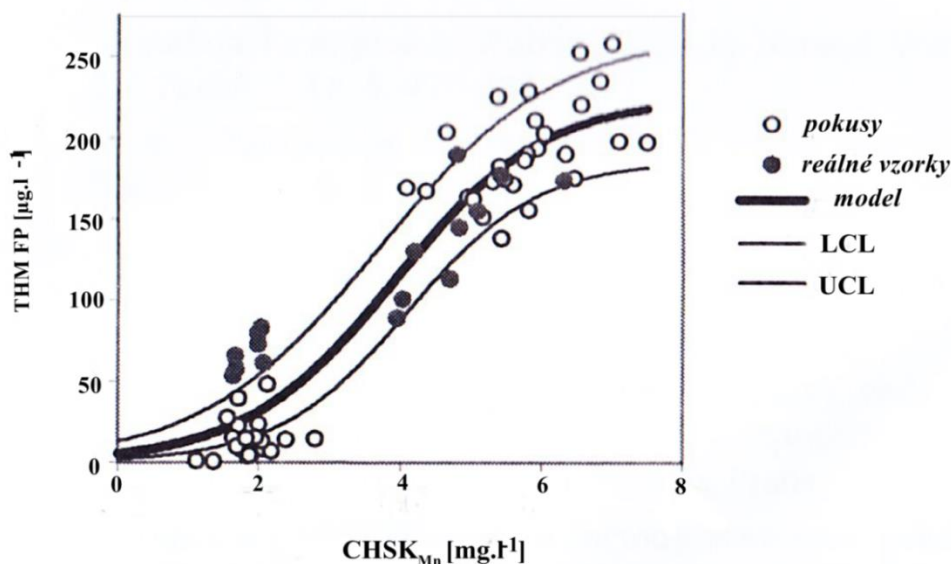
Obr. 5. Vliv teploty vody na THM FP v řece Karoon (pH 7,32, dávka chloru 10 mg.l<sup>-1</sup>, TOC obsah 3,32 mg.l<sup>-1</sup>).[24]

Musikavong et al. ve své studii použili surovou vodu z čistírny odpadních vod v Thajsku, kterou použili na sklenicový koagulační test s přidavkem koagulantu Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> a FeCl<sub>3</sub> o dávce v rozmezí 10 – 80 mg.l<sup>-1</sup> při pH 5 a u koagulantu Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> při pH 5,5. Byla studována redukce NOM a THM FP. V surové vodě a koagulované vodě bylo obsažen chloroform, který činil 60 a 65 % z celkového THM FP. Výsledky ukázaly, že nejlepší koagulační podmínky pro odstranění THM FP u koagulantu Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> byly při dávce 80 mg.l<sup>-1</sup> a pH 5,5, kdy hodnota THM FP byla snížena ze 480,68 na 359,39 µg.l<sup>-1</sup>. Pokud šlo o snížení druhů THM FP, odstranění chloroformu činilo 40,82 %, u ostatních druhů THM nebylo pozorováno žádné odstranění. Při použití koagulantu FeCl<sub>3</sub> byly nejlepší podmínky odstranění při dávce 80 mg.l<sup>-1</sup> a při pH 5,0. Účinnost odstranění při užití FeCl<sub>3</sub> byla efektivní při odstranění u všech THM – chloroformu, dichlorobrommethanu, dibromochlormethan a bromoformu (31,03, 15,29, 38,72 a 20,45 %). Protože Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> odstranilo pouze chloroform, ve výsledku bylo nejlepší a nejúčinnější použití FeCl<sub>3</sub> ke snížení THM FP. [40]

Wang et al. ve své studii zkoumali účinnost koagulace/ultrafiltrace a koagulace na snížení fulvokyselin, které byly hodnoceny na základě tvorby potenciálu DPB přefiltrované a překoagulované vody. Použili koagulant polychlorid železitý (PFC), který je relativně nový koagulant a vykazuje větší efektivitu než tradiční koagulanty v odstranění turbidity, barvy a přírodních organických látek za určitých podmínek. Koagulační test probíhal za podmínek: dávka PFC byla 24 mg.l<sup>-1</sup>, při pH 6,0. Účinnost odstranění DOC se zlepšila z 32 % na 49 % po ultrafiltraci. Znamená to, že koagulace/ultrafiltrace může být lepší v redukci DBP precursorů. [41]

J. Mega ve svých pracích použil test THM FP k získání informací o jakosti vody a vypracoval podrobnou studii o stanovení THM FP. Zaměřil se na úpravu vod s vyšší koncentrací huminových látek. Vzorky byly upravovány procesem čiření a ozonizací a byly hodnoceny pomocí CHSK<sub>Mn</sub>, CHSK<sub>Cr</sub> a THM FP. U vzorků, které byly upraveny preozonizací (při nedostatečné dávce ozonu) a následnou koagulací, došlo ke zvýšení hodnot u ukazatele

CHSK<sub>Mn</sub> oproti použití samotné koagulace. Na základě testu THM FP zvýšení po úpravě preozonizace/koagulace nebylo. Při dostatečné dávce ozonu a koagulaci bylo dosaženo jak u CHSK<sub>Mn</sub>, tak i u THM FP podobných výsledků. Díky tomuto měření byla dokázána korelace mezi CHSK<sub>Mn</sub> a THM FP. Hodnoty CHSK<sub>Mn</sub> a THM FP vykazovaly jinou odezvu na obsah organických látek obsažených ve vodě. Výsledek poukázaly, že obsah THM precursorů je těmito procesy účinněji snižován než celkový obsah látek. Na obr. 6 můžeme vidět závislost mezi chemickou spotřebou kyslíku a tvorbou potenciálu trihalogenmethanů. [42, 43]



Obr. 6. Závislost mezi CHSK<sub>Mn</sub> a THM FP. [43]

Rubia et al. ve studii hodnotili odstranění NOM a potenciálu tvorby THM (THM FP) pomocí ultrafiltrace (UF) a nanofiltrace (NF). Bylo použito 5 různých membrán z různých materiálů (regenerovaná celulóza acetát, celulóza acetát, zásaditý polypiperazin, kompozit pokrytý tenkou vrstvou polyamidu a polypiperazin). Eliminace NOM a THM FP koreluje s molekulovou hmotností. Odstranění NOM pomocí UF bylo nízké. Nicméně odstranění pomocí nanofiltrace např. u typu NF 90, tvořené kompozity s tenkou vrstvou polyamidu a typem NF 270 tvořené zásaditým polypiperazin, odstranilo téměř 90 % látek. Je známo, že THM FP odstranění je přímo úměrné k NOM odstranění. Nicméně výsledky ukazují, že odstranění vedlejších produktů dezinfekce nebylo tak vysoké jako odstranění přírodní organické hmoty. Tento výsledek byl nejvíce zřejmý u membrán typu YC05 a NF270 (tvořené celulózou acetátem a zásaditým polypiperazinem). Na základě těchto výsledků je důležitý výběr vhodných membrán a provozní podmínky pro minimalizaci DBP, protože některé přírodní organické látky mohou být problematické kvůli jejich vysokým reaktivitám. Obsah NOM se liší v různých typech vod. Např. v kanálech, zavlažovacích vodách a řekách mají tyto látky více hydrofobní charakter a jsou proto eliminovány snadněji. U typu vod obsahující druhy organických látek s více hydrofílním charakter, vykazují větší THM FP reaktivitu. Navíc membrány typu YC05 a NF270 dokážou zachytit částice o molekulové hmotnosti 500 Da a tím pádem jsou zachyceny reaktivnější organické látky přítomné v těchto typech vod. NF90 (tvořené kompozitem pokrytým tenkou vrstvou polyamidu) a NFT 50 membrány schopné

zachytit částice s molekulovou hmotností okolo 200 Da, mezi které můžeme pokládat i hydrofilní organické látky, při jejich zachycení dochází k snížení tvorby trihalogenmethanů. Hezký příklad byl u typu membrány NFT 50 tvořené polypiperazinem, které zaručilo skoro 100 % odstranění THM FP z hydrofobních vod. [45]

### 3 CÍL PRÁCE

Cílem diplomové práce je studium využití testu potenciálu tvorby trihalogenmethanů (THM FP) pro hodnocení jakosti vody, zejména s ohledem na úpravu vody se zvýšeným obsahem huminových látek.

Experimentální část práce je zaměřena na vypovídací schopnost testu potenciálu tvorby trihalogenmethanů (THM FP) ve srovnání s běžně používanými ukazateli jakosti vody ( $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ , barva a absorbance při 254 nm) při hodnocení jakosti upravované vody a účinnosti vybraných technologických testů (čiření, adsorpce, ozonizace) v laboratorních podmínkách při úpravě uměle připravené modelové vody.

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Použité přístroje a zařízení

- Plynový chromatograf Hewlett – Packard 5700A, USA, 1974, s chromatografickým softwarem CSW v. 1.6 (Chromatography Station for Windows) firmy DataApex.
- **Chromatografické podmínky:**
  - Skleněná náplňová kolona, délky 6 ft o průměru 2 mm s náplní 10 % FFAP + 1 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  na WAW. Zrnitost 80/100 mesh.
  - Nosný plyn – dusík ( $\text{N}_2$ ), průtok 20 ml/min
  - Detektor FID s průtoky plynů: vodík ( $\text{H}_2$ ) – 30 ml/min, vzduch – 240 ml/min
  - Teplotní režim: detektor 150 °C  
nástříkový port 100 °C  
kolona 60 °C
- Spektrofotometr SPECORD 40 BU, s SW Winaspect v. 2.2.1., AnalytikjenaAG, Německo, 2002
- Flocculator 2000, Kemira, Švédsko

### 4.2 Použité chemikálie

- Chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) – Lachema Brno
- Chloroplatičitan draselný ( $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ ) – Sigma-Aldrich Praha
- Hexahydrátu chloridu kobaltnatého ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) – Lachema Brno

Chemikálie použité při stanovení  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$  jsou uvedeny v normě ČSN EN ISO 8467 „Jakost vody – Stanovení chemické spotřeby kyslíku manganistanem  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ “.

Chemikálie použité při stanovení potenciálu trihalogenmethanů (PTHM) jsou uvedeny v normě TNV 75 7549.

### 4.3 Modelová voda

Pro laboratorní testy byla připravena modelová voda jednak z odtoku z rašeliniště ( $\text{CHSK}_{\text{Mn}} 20 \text{ mg.l}^{-1}$ ) u obce Radostín (tzv. „radostínská“) a jednak za použití výluhu z rašeliny ( $\text{CHSK}_{\text{Mn}} 80 \text{ mg.l}^{-1}$ ) zředěného v poměru 1:5 (tzv. „výluh“) jejich smícháním s vodovodní a demineralizovanou vodou tak, aby výsledné  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$  a  $\text{KNK}_{4,5}$  odpovídaly vlastnostem povrchové vody se zvýšeným obsahem huminových látek.

- I. výsledná  $\text{CHSK}_{\text{Mn}} = 5,0 \text{ mg.l}^{-1}$
- II. výsledná  $\text{CHSK}_{\text{Mn}} = 7,0 \text{ mg.l}^{-1}$
- III. výsledná  $\text{CHSK}_{\text{Mn}} = 9,0 \text{ mg.l}^{-1}$
- IV. výsledná  $\text{CHSK}_{\text{Mn}} = 11,0 \text{ mg.l}^{-1}$
- V. výsledná  $\text{CHSK}_{\text{Mn}} = 13,0 \text{ mg.l}^{-1}$

## 4.4 Stanovení ukazatelů jakosti vody

### 4.4.1 Vyhodnocení naměřených dat

Charakteristiky použitých analytických metod byly hodnoceny podle normy ČSN ISO 8466-1.

Hodnoty koncentrace  $x$  v analytickém vzorku byly získány z hodnot průměru  $y$  dvou opakování  $y$  naměřené se stejným vzorkem, výpočtem podle následující rovnice:

$$\hat{x} = \frac{\hat{y} - a}{b}$$

Kde  $a$  je vypočítaná hodnota slepého stanovení (průsečík osy s kalibrační přímkou) a  $b$  je citlivost metody (hodnota směrnice kalibrační přímky, regresní koeficient).

Vzhledem k nejistotě analytického výsledku je třeba si uvědomit, že analytická chyba je kombinací nejistoty odhadu hodnot regresních koeficientů.

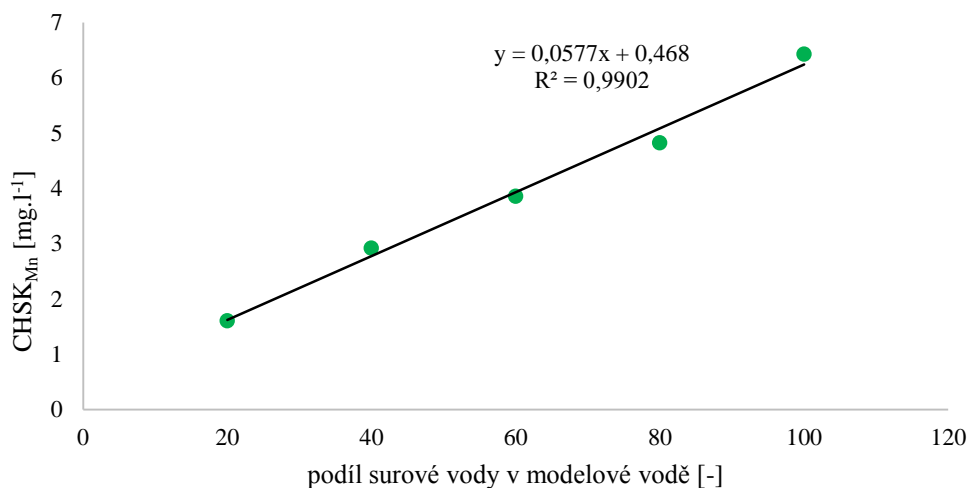
Za zákona o rozdělení chyb vyplývá, že pro každou hodnotu  $x$  existuje konfidenční interval pokrývající skutečnou hodnotu  $y$ ; jeho krajní body leží na dvou hyperbolických obloucích. Mezi těmito oblouky lze očekávat skutečnou kalibrační funkci na zvolené statické významnosti 95 % ( $\alpha = 0,05$ ). Konfidenční intervaly se odhadnou ze vztahu:

$$\hat{x}_{I,2} = \frac{\hat{y} - a}{b} \pm \left( \frac{s_y \cdot t}{b} \times \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{m} + \frac{(\hat{y} - \bar{y})^2}{b^2 \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \right)$$

Kde  $t$  – je kritická hodnota Studentova rozdělení pro  $f = N - 2$  stupně volnosti a hladinu statické významnosti  $\alpha = 0,05$ ;  $N$  – je počet kalibračních roztoků a  $m$  – počet opakování na dané koncentrační úrovni při kalibraci (současně i počet opakování na témž analyzovaném vzorku).  
[46]

#### 4.4.2 Stanovení chemické spotřeby kyslíku ( $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ )

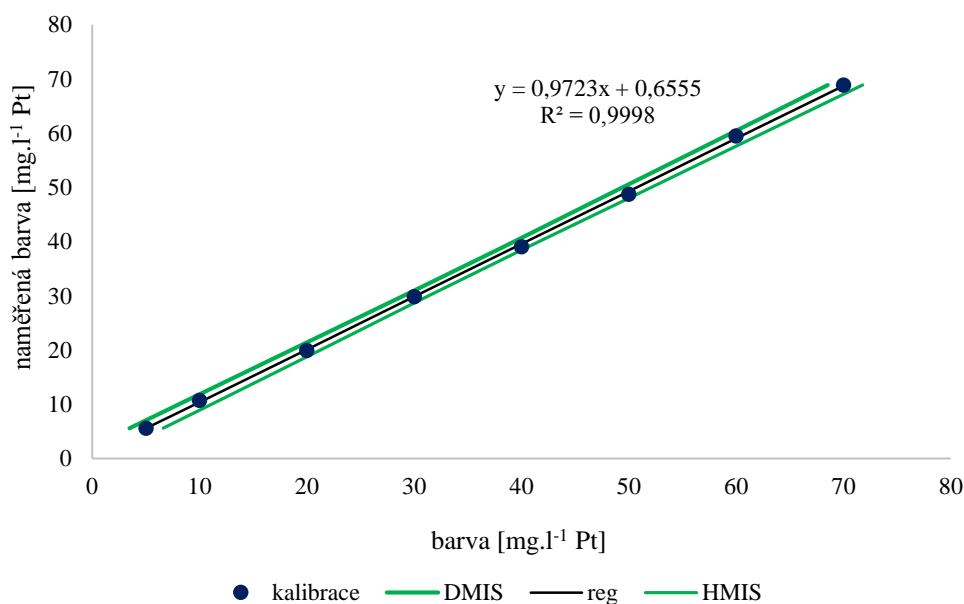
Hodnoty tohoto ukazatele jakosti vody byly stanoveny podle normy ČSN EN ISO 8467 „Jakost vody – Stanovení chemické spotřeby kyslíku manganistanem  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ “. [47]



Graf č. 1. Závislost  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$  na podílu surové vody

#### 4.4.3 Stanovení barvy

Roztoky standardů byly připraveny z hexachloroplatičitanu draselného ( $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ ) a hexahydrátu chloridu kobaltnatého ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) podle metody D v normě ČSN EN ISO 7887 „Kvalita vod – Stanovení barvy“ [48]. Pro srovnání a opakované použití takto připravené roztoky byly proměřeny s využitím SW pro stanovení barvy (v 10 cm skleněných kyvetách, v rozsahu vlnových délek 380 – 780 nm).



Graf č. 2. Kalibrační přímka barvy s pásem spolehlivosti (pro  $\alpha = 0,05$ )

#### 4.4.4 Spektroskopické charakteristiky

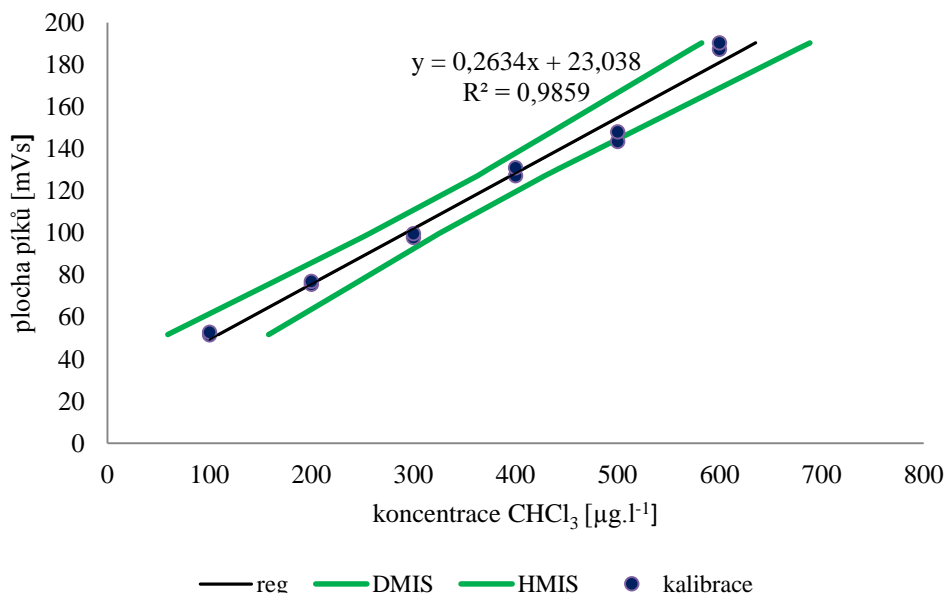
Absorbance při vlnové délce 254 nm byla měřena v 1 cm křemenné kyvetě na UV/VIS spektrofotometru SPECORD 40 BU.

V 10 centimetrových skleněných kyvetách ve spektrofotometru SPECORD 40 BU byla proměřena spektra ve viditelné oblasti v rozsahu 380 – 780 nm (shodně s rozsahem pro stanovení barvy).

#### 4.4.5 Přímé stanovení chloroformu v plynné fázi

##### 4.4.5.1 Příprav kalibračních vzorků

Při kalibraci chloroformu v plynné fázi bylo nastříknuto do láhve o objemu 0,5 litru 5  $\mu\text{l}$   $\text{CHCl}_3$ . U takto připraveného zásobního roztoku byla zajištěno dostatečné promíchávání pomocí magnetického míchadla. Po 15 minutách bylo odebráno množství (2; 4; 6; 8 a 10 ml plynné fáze plynotěsnou stříkačkou do připravené láhve o objemu 1 litru, ve které bylo zajištěno také dostatečné promíchání magnetickým míchadlem. Po 15 minutách bylo plynotěsnou stříkačkou odebráno 1 ml plynné fáze a dávkováno na kolonu plynového chromatografu.



Graf. č. 3. Kalibrace pro přímé stanovení chloroformu v plynné fázi s pásmem spolehlivosti (pro  $\alpha = 0,05$ )

#### 4.4.6 Stanovení chloroformu statickým „headspace“

##### 4.4.6.1 Příprava kalibračních roztoků

Při kalibraci se vycházelo z vodného roztoku chloroformu, připraveného tak, že v kyslíkovce o objemu cca 120 ml bylo v 1 ml metanolu rozpuštěno odvážené množství (cca 200 mg)  $\text{CHCl}_3$  a doplněno vodou a bez bublinky vzduchu uzavřeno. Takto připravený zásobní roztok byl dále zředěn (například 3 ml do 100 ml) vodou na roztok pracovní. Pro potřeby kalibrace bylo do 10 ml odměrných baněk odpipetováno takové množství pracovního roztoku, které odpovídalo koncentracím chloroformu ve zvoleném pracovním rozsahu. Do vialek o objemu 40 ml byl



přidán 1 g NaCl, 10 ml destilované vody a nakonec opatrně přelit obsah (10 ml) odměrné baňky s připraveným roztokem. Vialka byla uzavřena a umístěna na 30 minut do vodní lázně, kde byla teplota udržována termostatem na  $50 \pm 0,5$  °C. Po uplynutí této doby byla vialka protřepána a plynotěsnou stříkačkou odebrán 1 ml par a dávkován na kolonu plynového chromatografu. Koncentrace chloroformu byla vyhodnocena z plochy píku (s využitím software Chromatography Station for Windows).

#### **4.4.6.2 Stanovení chloroformu a výtěžnost „head space“ separace**

Koncentrace chloroformu byla vyhodnocena z plochy píku (s využitím software Chromatography Station for Windows).

Do kalibrace stanovení chloroformu metodou „head space“ byla zahrnuta celá analytická procedura (od přípravy vodného roztoku chloroformu až po koncové vyhodnocení chromatografické analýzy). Na základě této kalibrace byly určeny i charakteristiky použité metody.

### **4.4.7 Stanovení THM FP za optimalizovaných podmínek jejich vzniku**

#### **4.4.7.1 Příprava vzorku pro test THM FP**

Pro potřeby této práce byl modifikován postup podle technické normy TNV 75 7549 „Stanovení potenciálu trihalogenmethanů (PTHM) za normalizovaných podmínek jejich vzniku“ [33] na konkrétní technické podmínky laboratoře. Vzorek vody byl odebrán do "kyslíkovky" o objemu přibližně 120 ml. Ke vzorku byl na dno kyslíkovky přidán zředěný roztok NaClO v takovém množství, aby koncentrace zbytkového chloru na konci testu (stanoveno paralelním pokusem po 4 hodinách působení) odpovídala hodnotě  $3\text{--}5\text{ mg.l}^{-1}$ , dále byl přidán tlumivý roztok (směs hydrogen-fosforečnanu draselného a hydroxidu sodného). Přídavkem 5 ml tohoto roztoku k vzorku byla hodnota pH upravena na 7,0. Takto upravený vzorek byl uzavřen bez bublin, důkladně promíchán a umístěn do termostatu, kde byl temperován v temnu 7 dní při teplotě 25 °C. Po 7 dnech bylo 20 ml vzorku přetlačeno speciálně upravenou pipetou do vialky o objemu 40 ml, chlorační reakce byla zastavena přidáním 0,1 ml siřičitanu sodného, vialka byla uzavřena a dále s ní bylo nakládáno obdobně jako při přípravě kalibrace (viz výše).

#### **4.4.7.2 Stanovení chloroformu**

Množství vzniklého chloroformu bylo stanoveno postupem z plochy chromatografického píku (s využitím software Chromatography Station for Windows).

#### **4.4.7.3 Stanovení zbytkového chloru**

Během testu je důležité, aby organické látky byly v testovaném vzorku vystaveny působením chloru po celou reakční dobu. Protože je přítomnost zbytkového chloru na konci testu nutná, byla koncentrace zbytkového chloru ve všech vzorcích měřena jodometrickou titrační metodou.

## 4.5 Použité technologické testy

### 4.5.1 Koagulační test

V této práci byl použit koagulační test dle normy TNV 75 5931 za daných laboratorních podmínek. Při tomto testu byla použita modelová voda III. Při testu bylo použito 5 litrových válců, do kterých byly přidány vzorky vody a odstupňována dávka koagulantu (0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2 násobku základní dávky koagulantu). Tato dávka byla stanovena jako stonásobek kyselé neutralizační kapacity ( $\text{KNK}_{4,5}$ ). Jako koagulant byl použit síran železitý  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  o koncentraci  $50 \text{ g.l}^{-1}$ . [49]

### 4.5.2 Ozonizace

K testování účinnosti ozonizace bylo použito aparatury s generátorem ozonu Azcozon VMUS-4 s parametry uvedené v tabulce:

Tab. 5. Parametry generátoru ozonu Ascozon VMUS-4

Parametry	Hodnoty
Maximální tlak	< 35 kPa
Maximální produkce ozonu	$4 \text{ g.h}^{-1}$ ze suchého vzduchu
Chlazení	okolním vzduchem
Vstupní napětí	100 – 120 V při 60 Hz
	220 – 240 V při 50 Hz
Příkon	120 W

Do generátoru byl přiváděn vzduch z tlakového rozvodu, jehož průtok byl řízen jehlovým ventilem, a při tlakovém spádu 50 kPa byl nastaven na hodnotu  $5 \text{ l.min}^{-1}$ . Koncentrace ozonu v ozonizovaném vzduchu byla vypočtena z provozních parametrů doporučených výrobcem (asi  $13 \text{ mg.l}^{-1}$ ) a kontrolována jodometricky. Skleněná baňka o objemu 2 l sloužila jako reaktor, do níž byl ozonizovaný vzduch zaváděn skleněnou fritou. Průtok ozonizovaného vzduchu byl sledován indikačním plovákovým průtokoměrem (20 dílků při daném tlakovém spádu odpovídalo  $0,5 \text{ l.min}^{-1}$  ozonizovaného vzduchu). Doba ozonizace jednotlivých vzorků byla 5 a 10 minut (ve dvou řadách). Po uplynutí této doby byl proud ozonizovaného vzduchu do reaktoru přerušen a působení ozonu bylo ukončeno jeho vytěsněním proudem vzduchu (po dobu 5 minut). Zbytkový ozon ve vzorku vody byl kontrolován jodometricky.

### 4.5.3 Adsorpce

Úprava vody sorpcí byla vedena podle normy TNV 75 5933. K testu byla použita modelová voda s odstupňovanou koncentrací „radostínské“ vody. Do sady 6 nádob o objemu 1 litru bylo odměřeno ve formě suspenze odstupňované množství práškovitého aktivního uhlí ( $0 - 90 \text{ mg.l}^{-1}$ ). Takto připravený vzorek byl míchán 45 minut. Po skončení míchání byl ihned odebrán vzorek, okamžitě zfiltrován přes membránový filtr ( $0,60 \mu\text{m}$ ) a účinnost adsorpce byla hodnocena na základě  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ , THM FP,  $\text{A}_{254}$ , barvy. [50]

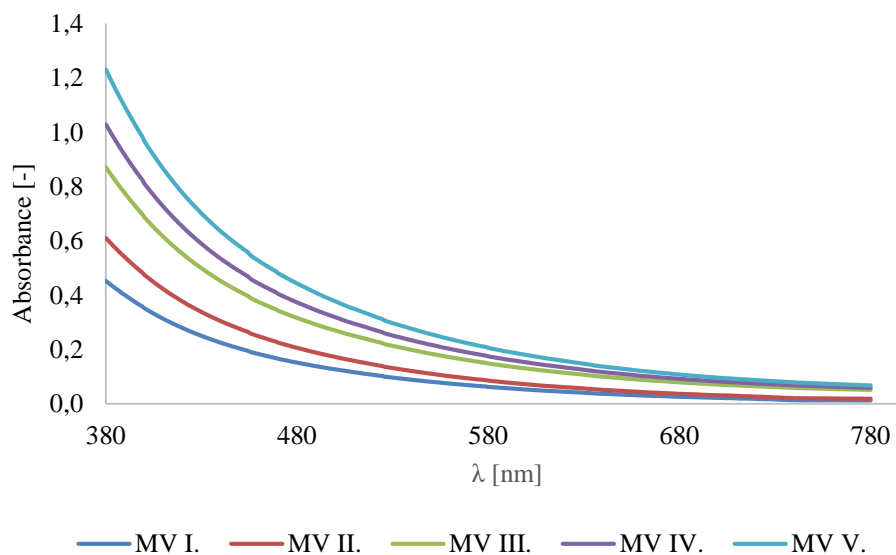
## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

Předmětem experimentální části diplomové práce bylo sledování vlivu čiření, sorpční úpravy a úprava vody ozonizací na kvalitu upravené vody. K posouzení účinnosti úpravy byla použita chemická spotřeba kyslíku ( $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ ), absorbance při vlnové délce 254 nm ( $A_{254}$ ), barva a test THM FP. Vzorek vody byl po každém technologickém testu rozdělen na dvě části, z nichž první sloužil ke stanovení běžných ukazatelů jakosti, a druhá část byla použita na test THM FP.

K pokusům byla připravena modelová voda s použitím radostínské vody a výluhu z rašeliniště, který byl zředěn s destilovanou vodou v poměru 1:5. Zkrácený rozbor je uveden v tabulce (Tab. 6, 7).

Tab. 6. Rozbor připravené modelové vody s použitím výluhu

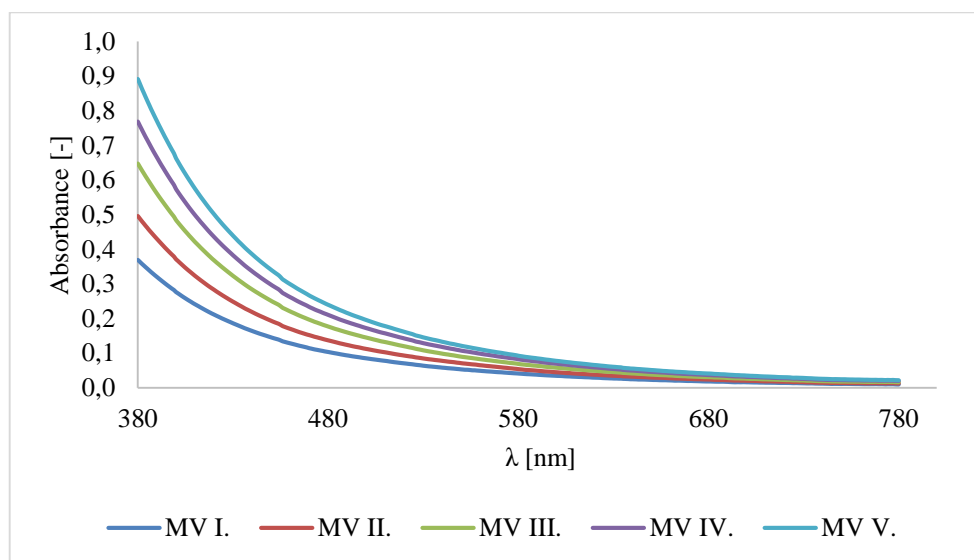
„výluh“	$\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ [mg.l <sup>-1</sup> ]	Barva [mg.l <sup>-1</sup> Pt]	$A_{254}$	THM FP [μg.l <sup>-1</sup> ]
Modelová voda I.	5,04	$85,8 \pm 1,9$	0,285	$688,3 \pm 56,3$
Modelová voda II.	6,83	$116,4 \pm 2,4$	0,344	$930,2 \pm 76,3$
Modelová voda III.	9,09	$176,8 \pm 3,4$	0,424	$1320,3 \pm 108,6$
Modelová voda IV.	10,62	$208,8 \pm 3,9$	0,583	$1532,5 \pm 126,1$
Modelová voda V.	12,81	$248,2 \pm 4,5$	0,676	$1878,6 \pm 154,8$



Graf č. 4. VIS spektrum připravené modelové vody s různou koncentrací výluhu

Tab. 7. Rozbor připravené modelové vody s použitím přírodní vody z Radostína

„radostínská voda“	CHSK <sub>Mn</sub> [mg.l <sup>-1</sup> ]	Barva [mg.l <sup>-1</sup> Pt]	A <sub>254</sub>	THM FP [μg.l <sup>-1</sup> ]
Modelová voda I.	5,11	60,4 ± 1,5	0,158	839,5 ± 68,8
Modelová voda II.	7,50	80,3 ± 1,8	0,232	1122,5 ± 92,2
Modelová voda III.	9,25	103,5 ± 2,2	0,307	1484,5 ± 122,2
Modelová voda IV.	11,03	122,9 ± 2,5	0,371	1701,1 ± 140,1
Modelová voda V.	12,70	140,4 ± 2,8	0,421	2341,0 ± 193,1



Graf č. 5. VIS spektrum připravené modelové vody s různou koncentrací radostínské vody

Modelová voda připravená z radostínské vody poskytovala při testu THM FP poněkud vyšší hodnoty (vzhledem k CHSK<sub>Mn</sub>). „Radostínská“ voda obsahovala tedy poněkud více prekursorů THM než výluh z rašeliny.

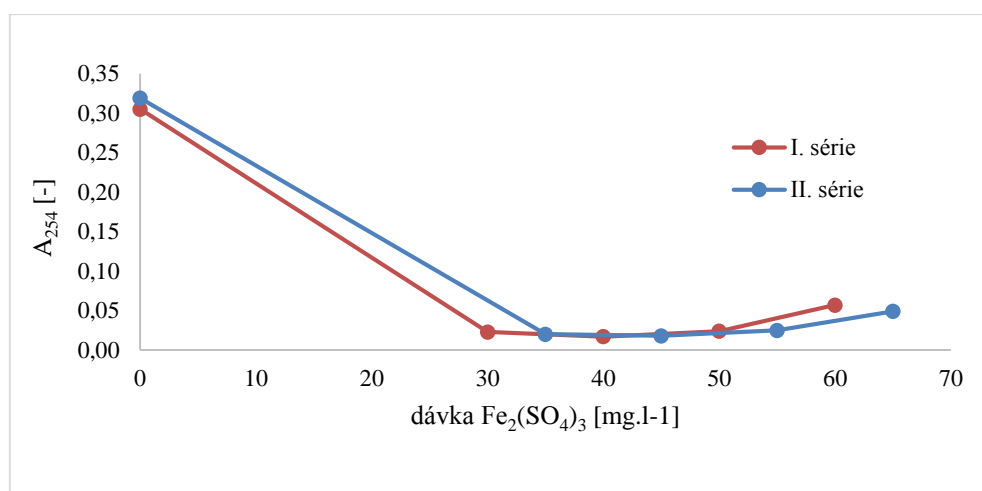
## 5.1 Čiření

Účinnost čiření vody za laboratorních podmínek byla posuzována na vzorcích modelové vody upravené na hodnotu  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$  9  $\text{mg.l}^{-1}$ , připravené jak z „radostínské“ vody, tak z výluhu z rašeliny. Vzorky s odstupňovanou dávkou železitého koagulantu byly čiřeny 20 minut, pak následovala 30 minutová sedimentace. Voda byla přefiltrována a u vzorku s nejnižší hodnotou  $A_{254}$  byla stanovena  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$  a vzorek byl podroben testu THM FP.

Tab. 8. Porovnání  $A_{254}$  vyčiřené modelové vody s výluhem v závislost na dávce koagulantu pro I. a II. sérii

Dávka $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ [ $\text{mg.l}^{-1}$ ]	$A_{254}$	
	I. série	II. série
0	0,364	0,381
20	0,309	0,338
30	0,025	0,023
40	0,014	0,012
50	0,032	0,030
60	0,046	0,050

V uvedených tabulkách (Tab. 8, 9) jsou uvedeny naměřené hodnoty absorbancí u první a druhé série pokusů pro obě modelové vody. Grafické znázornění je uvedeno na (grafu č. 6) pro „radostínskou“ vodou a v příloze (grafu č. 20) pro modelovou vodu připravenou z výluhu. Ze zjištěných hodnot  $A_{254}$  byla určena optimální dávka koagulantu (40  $\text{mg.l}^{-1}$ ). Pro tuto dávku byly změřeny ostatní ukazatele jakosti a voda byla podrobena testu potenciálu tvorby THM (THM FP).



Graf č. 6. Závislost  $A_{254}$  na dávce koagulantu pro I. a II. sérii „radostínské vody“

Tab. 9. Porovnání  $A_{254}$  vyčiřené modelové radostínské vody v závislost na dávce koagulantu pro I. a II. sérii

Dávka $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ [mg.l <sup>-1</sup> ]	$A_{254}$ I. série	Dávka $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ [mg.l <sup>-1</sup> ]	$A_{254}$ II. série
0	0,415	0	0,483
20	0,305	25	0,319
30	0,023	35	0,020
40	0,017	40	0,018
50	0,024	45	0,025
60	0,057	65	0,049

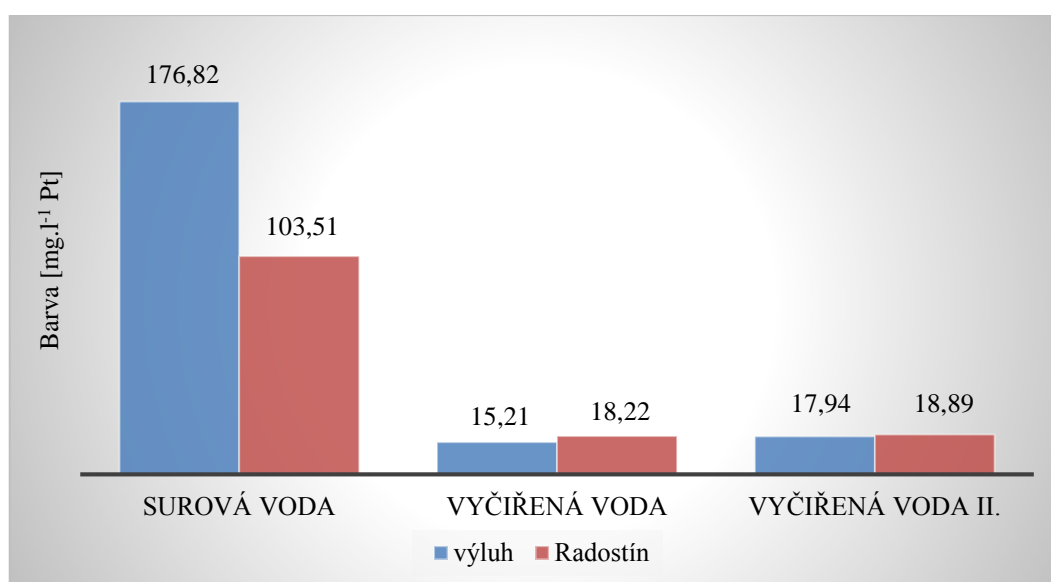
Tab. 10. Posouzení účinnosti úpravy modelové vody z výluhu I. a II. série, čiřením

		THM FP [μg.l <sup>-1</sup> ]	CHSK <sub>Mn</sub> [mg.l <sup>-1</sup> ]	$A_{254}$	Barva [mg.l <sup>-1</sup> Pt]
I. série	„výluh“	1320,3 ± 108,6	9,13	0,364	176,8 ± 3,4
	vyčiřená voda	558,7 ± 45,5	1,71	0,014	15,2 ± 1,4
Účinnost [%]		<b>58</b>	<b>81</b>	<b>96</b>	<b>91</b>
II. série	„výluh“	1320,3 ± 108,6	9,13	0,364	176,8 ± 3,4
	vyčiřená voda	456,0 ± 37,04	1,59	0,012	17,9 ± 1,4
Účinnost [%]		<b>65</b>	<b>83</b>	<b>97</b>	<b>90</b>

Tab. 11. Posouzení účinnosti úpravy vody z Radostína I. a II. série, čiřením.

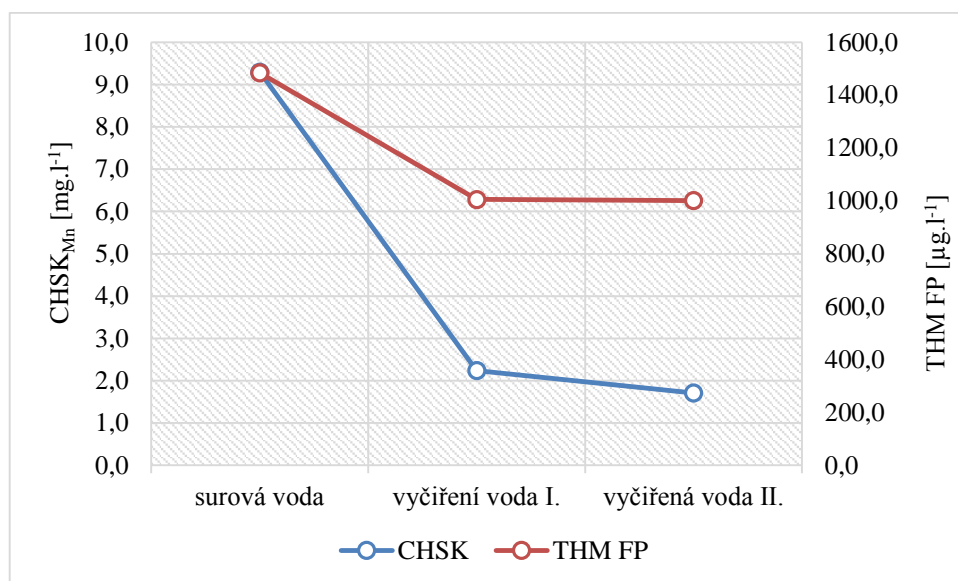
		THM FP [μg.l <sup>-1</sup> ]	CHSK <sub>Mn</sub> [mg.l <sup>-1</sup> ]	$A_{254}$	Barva [mg.l <sup>-1</sup> Pt]
I. série	„radostínská“	1484,5 ± 122,2	9,30	0,305	103,5 ± 2,2
	vyčiřená voda	1005,9 ± 82,6	2,24	0,017	18,2 ± 1,4
Účinnost [%]		<b>32</b>	<b>76</b>	<b>94</b>	<b>83</b>
II. série	„radostínská“	1484,5 ± 122,2	9,30	0,305	103,5 ± 2,2
	vyčiřená voda	1001,4 ± 82,2	1,71	0,018	18,2 ± 1,4
Účinnosti [%]		<b>33</b>	<b>82</b>	<b>94</b>	<b>82</b>

Zjištěné hodnoty potenciálu tvorby THM odpovídají množství prekursorů trihalogenmethanů v testované vodě. V tabulkách (Tab. 10, 11) je uvedena procentuální účinnost snížení hodnoty daného ukazatele jakosti vody. U  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ , barvy a  $A_{254}$  mají do značné míry srovnatelný charakter a navzájem se doplňují. Při porovnání výsledků získaných pro úpravu vody čiřením u „radostínské“ modelové vody a u modelové vody z výluhu je účinnost snížení THM FP až o polovinu nižší, což zřejmě vypovídá o dost rozdílném charakteru organických látek z obou zdrojů. Účinnost u snížení THM FP je pak výrazně nižší než u zbývajících ukazatelů. U prezentovaných technologických testů jsou sice hodnoty běžně používaných ukazatelů jakosti vody ( $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ , barva, příp.  $A_{254}$ ) pro vodu upravenou optimální dávkou koagulantu v plné míře splňují kritéria pro jakost pitné vody, avšak hodnoty THM FP jsou natolik vysoké, což (spolu s výrazně nižší účinností snížení THM FP oproti ostatním ukazatelům) svědčí o tom, že pro určení podmínek úpravy vody se zvýšeným obsahem huminových látek nelze vycházet pouze z hodnot oněch běžných ukazatelů jakosti vody ( $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ , barva) bez rizika, že budou zanedbány okolnosti pro vznik nežádoucích vedlejších produktů desinfekce, zejména v rozsáhlejších distribučních sítích pitné vody s delší dobou zdržení



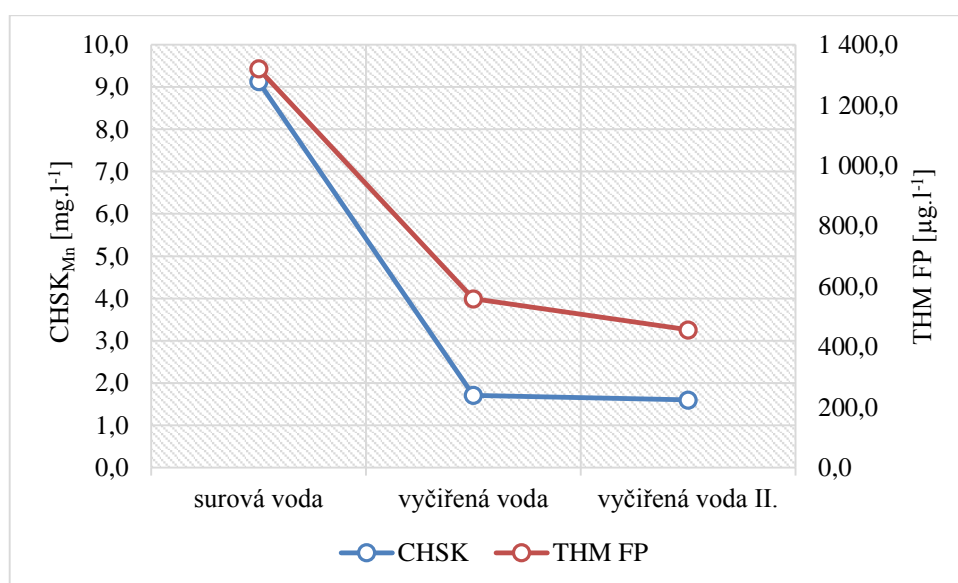
Graf č. 7. Porovnání odstranění barvy čiřením u modelové „radostínské“ vody a modelové vody připravené z výluhu

Z výše uvedeného grafu (graf č. 7) je patrný vliv koagulace na odstranění barvy u obou připravených modelových vod. I přesto, že připravená voda z výluhu z rašeliny měla vyšší hodnoty barvy než „radostínská“ voda. Při úpravě čiřením s optimální dávkou bylo snížení barvy u obou vysoké.



Graf č. 8. Snížení  $CHSK_{Mn}$  a THM FP čiřením (I. a II. série testu u modelové vody z Radošina)

Grafické znázornění účinnosti koagulace na snížení  $CHSK_{Mn}$  a THM FP jsou uvedena v grafu (Graf č. 8, 9). Podle vyhlášky č. 252/2004 Sb. je maximální hodnota  $CHSK_{Mn}$   $3,00 mg.l^{-1}$ . Úpravou koagulací byly dosaženy požadované hodnoty. Účinnost jednotlivých ukazatelů je znázorněna ve výše uvedených tabulkách. (Tab. 10, 11).

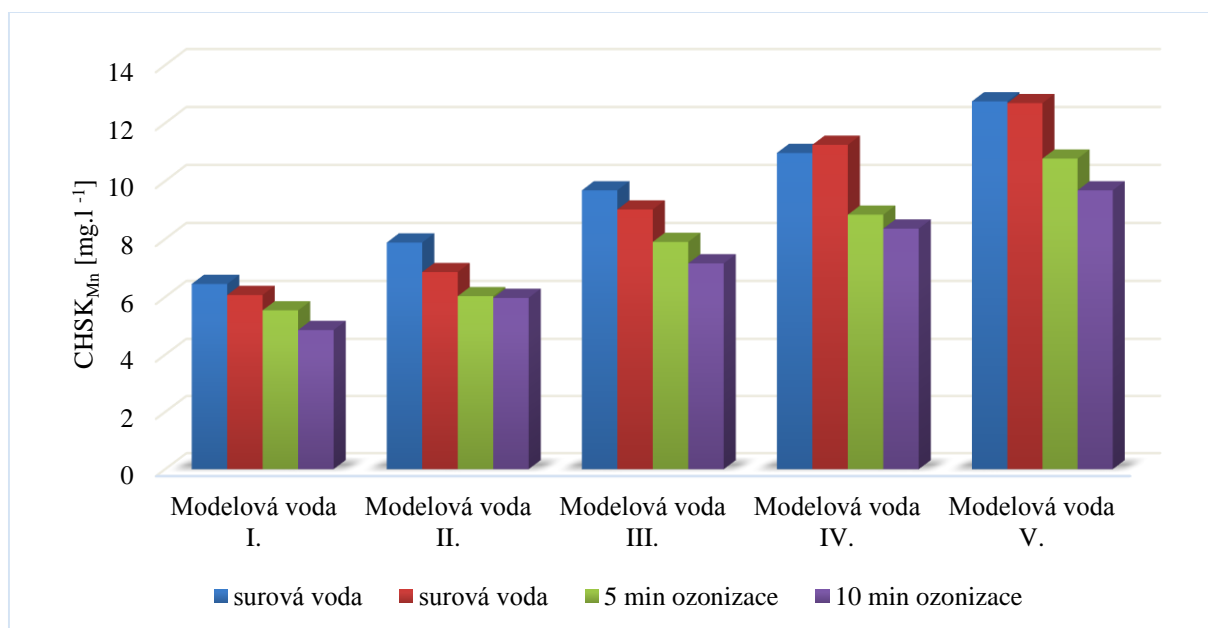


Graf č. 9. Snížení  $CHSK_{Mn}$  a THM FP čiřením (I. a II. série testu u modelové vody z výluhu)



## 5.2 Ozonizace

Cílem bylo posoudit vliv ozonizace na odstranění látek v testované modelové vodě a zhodnotit účinnosti snížení hodnot vybraných ukazatelů jakosti vody. Při tomto testu byla použita „radostínská“ modelová voda v rozmezí ( $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ ) 5 – 13  $\text{mg.l}^{-1}$ . V první sérii experimentu byly vzorky vody vystaveny (při stejné koncentraci ozonu v ozonizovaném vzduchu) působením po dobu 10 minut, průtok vzduchu reaktorem byl trvale nastaven na 0,5  $\text{l.min}^{-1}$ . Účinnosti ozonizace vody po dobu 10 minut je uvedena v následující tabulce (Tab. 12).



Graf č. 10. Snížení  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$  u modelové vody z Radostína pro různé doby ozonizace

V grafu č. 10 je znázorněn účinek ozonizace na snížení  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ . Zjištěný účinek ozonizace byl za daných podmínek poměrně nízký (ve srovnání s účinkem čiření – Tab. 10, 11). Ukazatel  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$  byl pravděpodobně pro toto hodnocení málo citlivý.

Tab. 12. Posouzení změny na ukazatelích jakosti po 10 minutách ozonizace

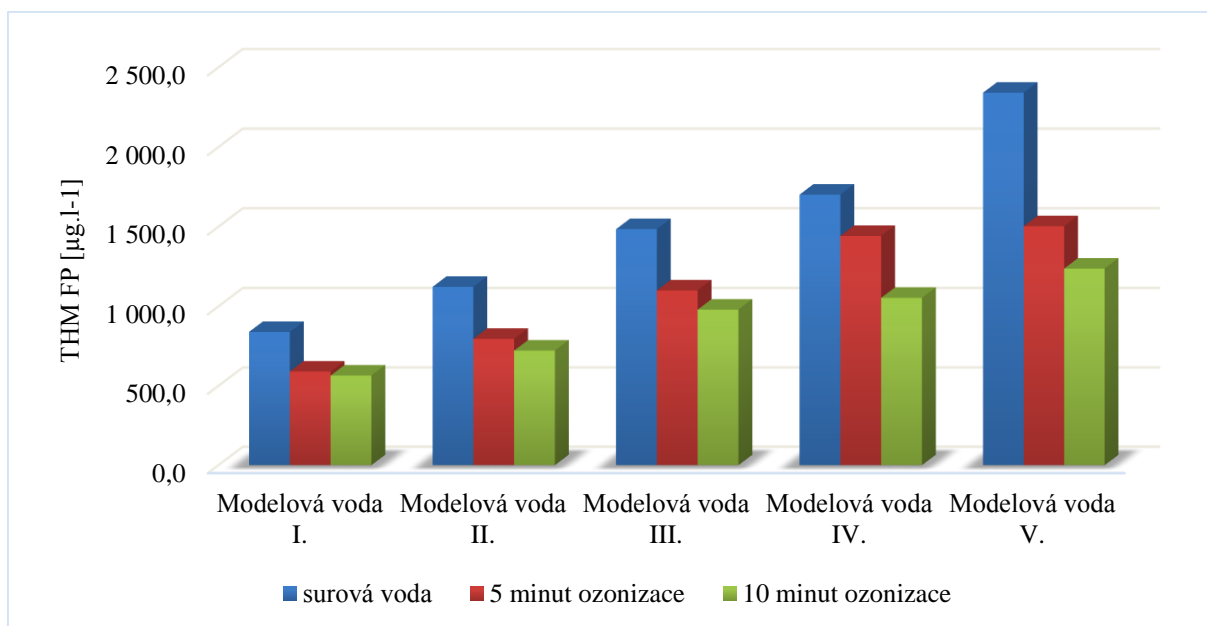
„radostínská voda“	CHSK <sub>Mn</sub> [mg.l <sup>-1</sup> ]		A <sub>254</sub>	Barva [mg.l <sup>-1</sup> Pt]	THM FP [µg.l <sup>-1</sup> ]
Modelová voda I.	6,50	6,40	0,193	62,3 ± 1,5	839,5 ± 68,8
10 minut ozonizace	4,91	4,80	0,079	13,4 ± 1,5	564,6 ± 46,0
<b>Účinnost [%]</b>	<b>24</b>	<b>25</b>	<b>59</b>	<b>78</b>	<b>33</b>
Modelová voda II.	7,84	7,92	0,242	77,9 ± 1,8	1122,5 ± 92,2
10 minut ozonizace	5,98	6,08	0,100	16,1 ± 1,4	722,2 ± 59,1
<b>Účinnost [%]</b>	<b>24</b>	<b>23</b>	<b>59</b>	<b>79</b>	<b>36</b>
Modelová voda III.	9,76	9,60	0,316	102,2 ± 2,2	1484,5 ± 122,2
10 minut ozonizace	7,20	7,11	0,136	21,6 ± 1,3	979,4 ± 80,4
<b>Účinnost [%]</b>	<b>26</b>	<b>26</b>	<b>57</b>	<b>79</b>	<b>34</b>
Modelová voda IV.	10,99	10,94	0,373	119,8 ± 2,5	1701,1 ± 140,1
10 minut ozonizace	8,39	8,32	0,178	29,5 ± 1,2	1053,1 ± 86,5
<b>Účinnost [%]</b>	<b>24</b>	<b>24</b>	<b>52</b>	<b>76</b>	<b>38</b>
Modelová voda V.	12,73	12,77	0,440	140,9 ± 2,8	2340,9 ± 193,1
10 minut ozonizace	9,76	9,60	0,203	31,3 ± 1,2	1237,2 ± 101,7
<b>Účinnost [%]</b>	<b>23</b>	<b>25</b>	<b>54</b>	<b>78</b>	<b>47</b>

V druhé sérii byla (za jinak stejných podmínek) doba vystavení vzorků vody ozonem nastavena na 5 minut.

V porovnání s první sérií je účinnost snížení hodnot sledovaných ukazatelů jakosti vody nižší. Výsledky testu potvrdily předpoklad, že ozonizace účinně snižuje hodnoty ukazatelů jakosti vody, jež charakterizují obsah organických látek v testované vodě. Největší účinnost ozonizace při odstranění byla zaznamenána u barvy a A<sub>254</sub>. Výsledky v grafické podobě jsou znázorněny v níže uvedených grafech. (Graf č. 12, 13).

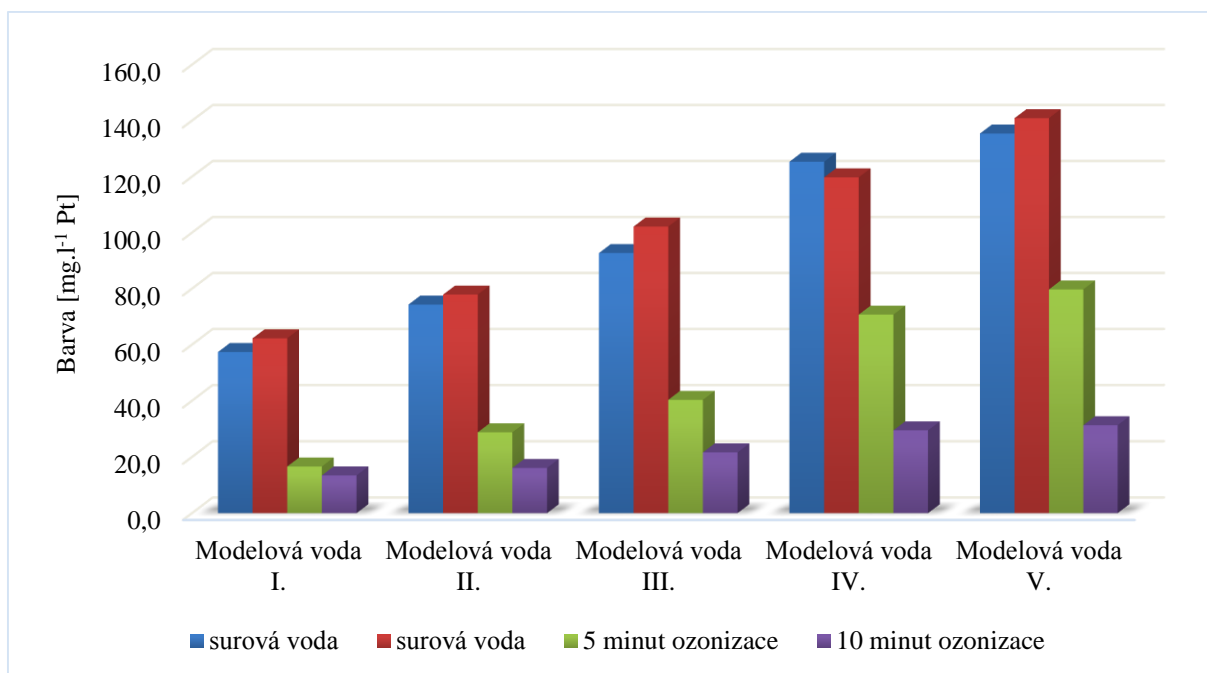
Tab. 13. Posouzení změny na ukazatelích jakosti po 5 minutách ozonizace

„radostínská voda“	CHSK <sub>Mn</sub> [mg.l <sup>-1</sup> ]		A <sub>254</sub>	Barva [mg.l <sup>-1</sup> Pt]	THM FP [μg.l <sup>-1</sup> ]
Modelová voda I.	6,02	6,12	0,166	57,4 ± 1,5	839,5 ± 68,8
5 minut ozonizace	4,44	4,64	0,084	16,6 ± 1,4	590,0 ± 48,1
<b>Účinnost [%]</b>	<b>26</b>	<b>24</b>	<b>50</b>	<b>71</b>	<b>30</b>
Modelová voda II.	6,81	6,90	0,229	74,3 ± 1,7	1122,5 ± 92,2
5 minut ozonizace	5,92	6,02	0,153	28,8 ± 1,2	796,2 ± 65,2
<b>Účinnost [%]</b>	<b>13</b>	<b>13</b>	<b>33</b>	<b>61</b>	<b>29</b>
Modelová voda III.	9,06	8,98	0,291	92,7 ± 2,0	1484,5 ± 122,2
5 minut ozonizace	7,88	7,92	0,190	40,3 ± 1,2	1100,2 ± 90,4
<b>Účinnost [%]</b>	<b>13</b>	<b>12</b>	<b>35</b>	<b>57</b>	<b>26</b>
Modelová voda IV.	11,27	11,22	0,390	125,3 ± 2,5	1701,1 ± 140,1
5 minut ozonizace	8,80	8,88	0,277	70,7 ± 1,7	1442,3 ± 118,7
<b>Účinnost [%]</b>	<b>22</b>	<b>21</b>	<b>29</b>	<b>44</b>	<b>15</b>
Modelová voda V.	12,67	12,70	0,428	135,4 ± 2,7	2340,9 ± 193,1
5 minut ozonizace	10,72	10,83	0,304	79,7 ± 1,8	1503,3 ± 123,7
<b>Účinnost [%]</b>	<b>15</b>	<b>15</b>	<b>29</b>	<b>41</b>	<b>36</b>

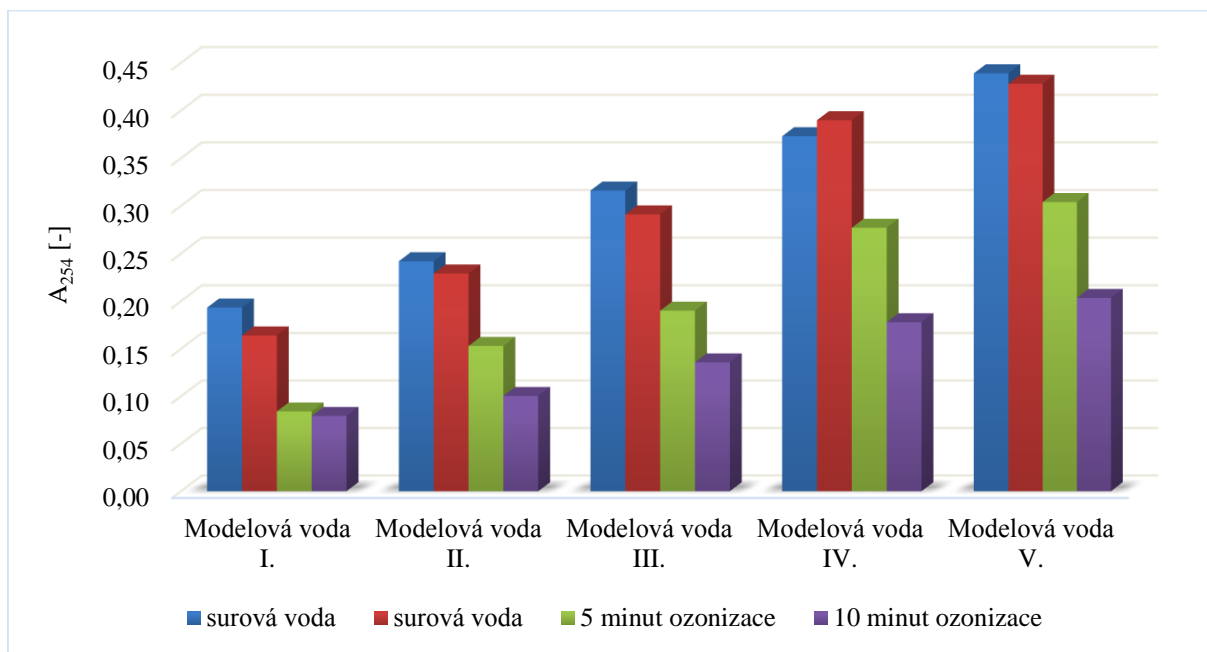


Graf č. 11. Snížení THM FP u modelové vody z Radostína vlivem doby ozonizace

Z výsledků uvedených v tabulce (Tab. 12, 13) a grafického znázornění (Graf č. 11) vyplývá, že se zvyšující se dobou ozonizace dochází (v souladu s předpoklady) k poklesu THM FP.



Graf č. 12. Snížení barvy u modelové vody z Radostína vlivem doby ozonizace



Graf č. 13. Snížení hodnoty  $A_{254}$  vlivem doby ozonizace

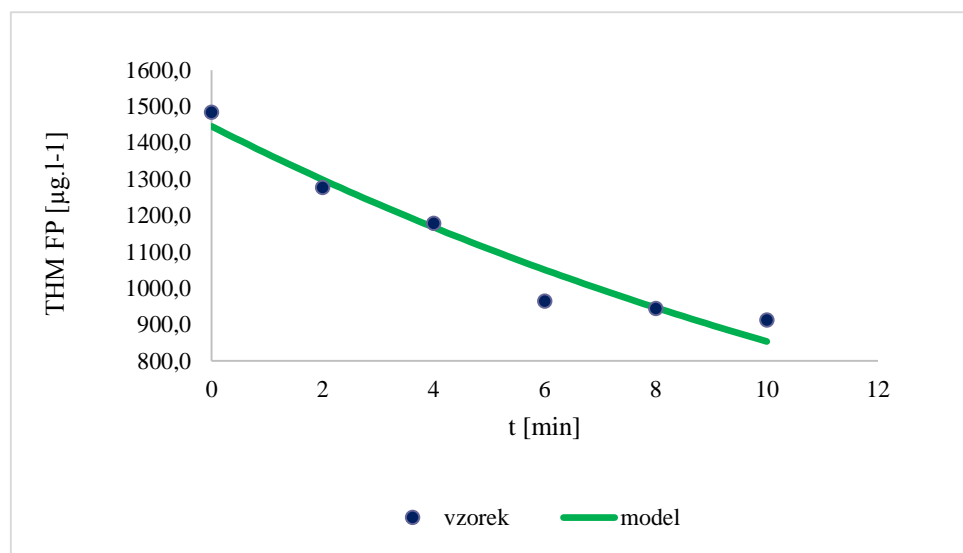
V další fázi byl sledován vliv doby působení ozonu na výsledek testu. Vzorky vody byly působením ozonu (za stejných podmínek jako u předešlých testů) takové, že po zvolené době působení (2; 4; 6; 8 a 10 minut) byl odpojen přívod ozonizovaného vzduchu do reaktoru a obsah

reaktoru byl 5 minut probubláván vzduchem. K pokusu byla použita „radostínská“ voda s  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$  9  $\text{mg.l}^{-1}$ .

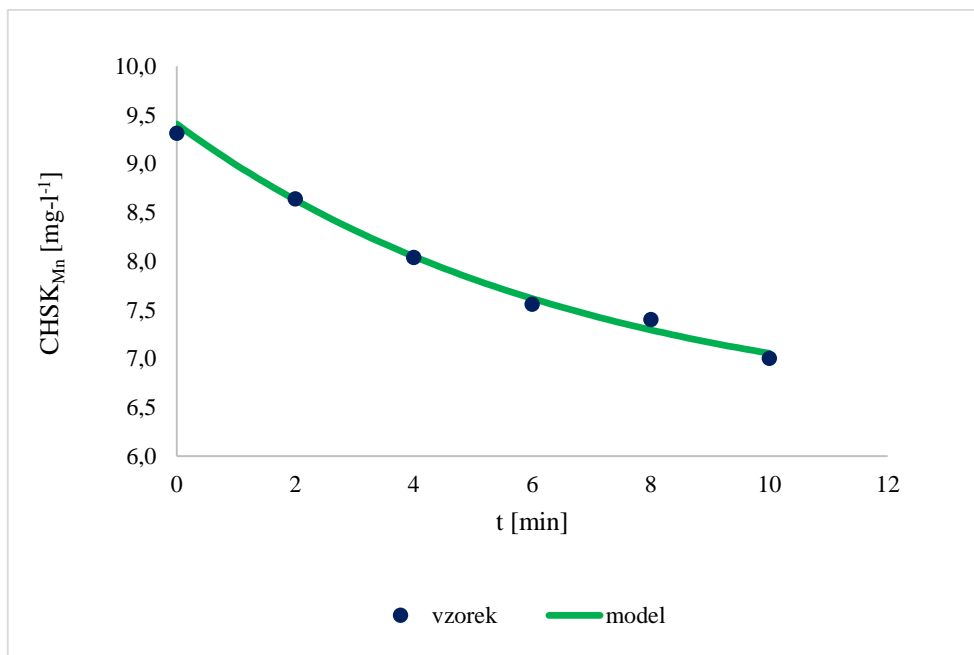
V následující tabulce (Tab. 14) jsou uvedeny hodnoty sledovaných ukazatelů jakosti vody spolu s účinnostmi snížení jejich hodnot v závislosti na době působení ozonu. Získané výsledky mohou sloužit jako vodítko pro optimalizaci návrhových parametrů pro použití ozonu při úpravě vody se zvýšeným obsahem huminových látek.

Tab. 14. Porovnání ukazatelů jakosti ozonizované vody v závislosti na době ozonizace

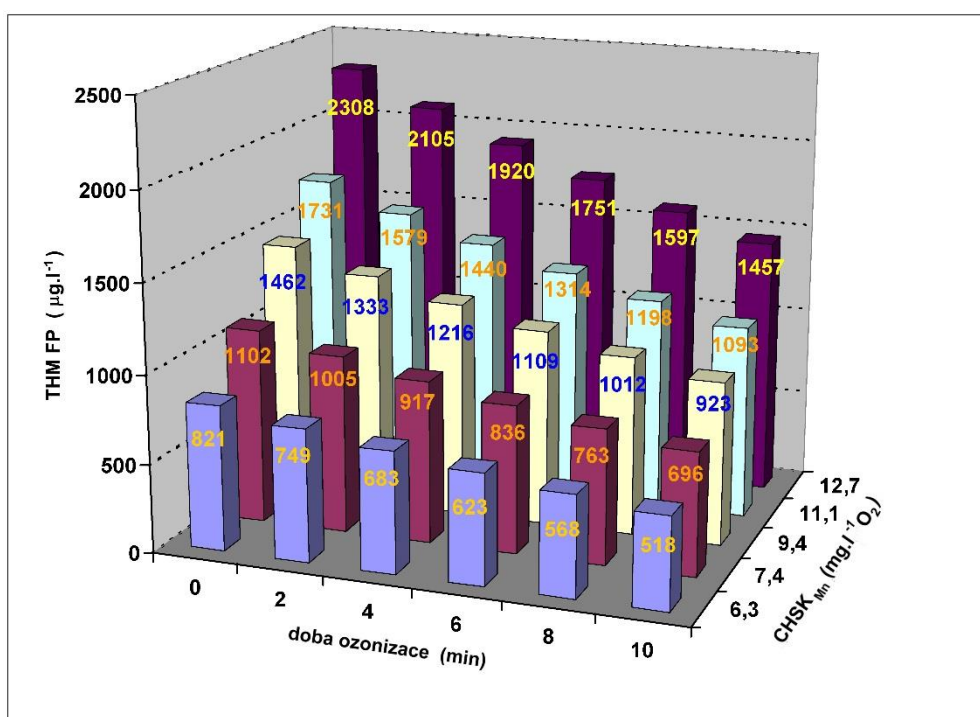
t [min]	A <sub>254</sub>	Barva [mg.l <sup>-1</sup> Pt]	CHSK <sub>Mn</sub> [mg.l <sup>-1</sup> ]		THM FP [μg.l <sup>-1</sup> ]
0	0,301	99,8 ± 2,1	9,28	9,35	1484,5 ± 122,2
2	0,259	85,7 ± 1,9	8,64	8,64	1277,5 ± 105,0
<b>Účinnost [%]</b>	<b>14</b>	<b>14</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>14</b>
4	0,229	65,7 ± 1,6	8,00	8,08	1178,5 ± 96,8
<b>Účinnost [%]</b>	<b>24</b>	<b>34</b>	<b>14</b>	<b>14</b>	<b>21</b>
6	0,176	43,4 ± 1,2	7,60	7,52	964,7 ± 79,1
<b>Účinnost [%]</b>	<b>42</b>	<b>57</b>	<b>18</b>	<b>20</b>	<b>35</b>
8	0,164	30,6 ± 1,2	7,36	7,45	944,3 ± 77,5
<b>Účinnost [%]</b>	<b>46</b>	<b>70</b>	<b>21</b>	<b>20</b>	<b>36</b>
10	0,132	20,4 ± 1,3	7,04	6,97	913,3 ± 74,9
<b>Účinnost [%]</b>	<b>56</b>	<b>80</b>	<b>24</b>	<b>25</b>	<b>38</b>



Graf. č. 14. THM FP po ozonizaci v závislosti na čase



Graf č. 15. Snížení  $CHSK_{Mn}$  po ozonizaci v závislosti na čase



Obr. 7. Hodnoty THM FP v závislosti na  $CHSK_{Mn}$  a době ozonizace

Na obr. 7 jsou prezentovány výsledky jednoduchého numerického zpracování experimentálních výsledků (pro jednoduchost založeného na předpokladu, že hodnota THM FP klesá v závislosti na době ozonizace v souladu s kinetikou reakce prvního řádu; pro daný rozsah počátečních hodnot THM FP a použitou dávku ozonu byla nalezena pro rychlostní konstantu studované reakce hodnota  $k = 0,046 \pm 0,003 \text{ min}^{-1}$ ) získaných při studiu působení ozonu na „radostínskou“ modelovou vodu pro různé hodnoty výchozí  $CHSK_{Mn}$  a různé doby ozonizace.

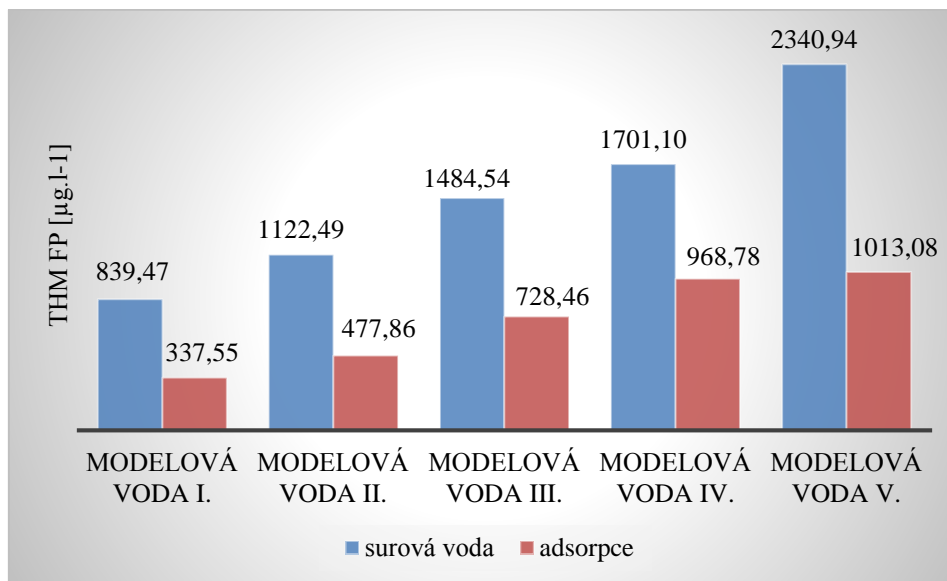
### 5.3 Sorpce na práškové aktivním uhlí

Obdobně jako u výše uvedených testů bylo hlavním cílem studovat vliv sorpce na snížení hodnot vybraných ukazatelů jakosti vody. K testu byla použita „radostínská“ modelová voda (hodnoty  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ ) v jednotlivých vzorcích pohybovala v rovnoměrných odstupech v rozmezí od 5 – 13  $\text{mg.l}^{-1}$ . Vzorek s nejnižší hodnotou  $A_{254}$  byl podroben testu THM FP.

Tab. 15. Posouzení účinnosti úpravy vody Radostín, sorpcí.

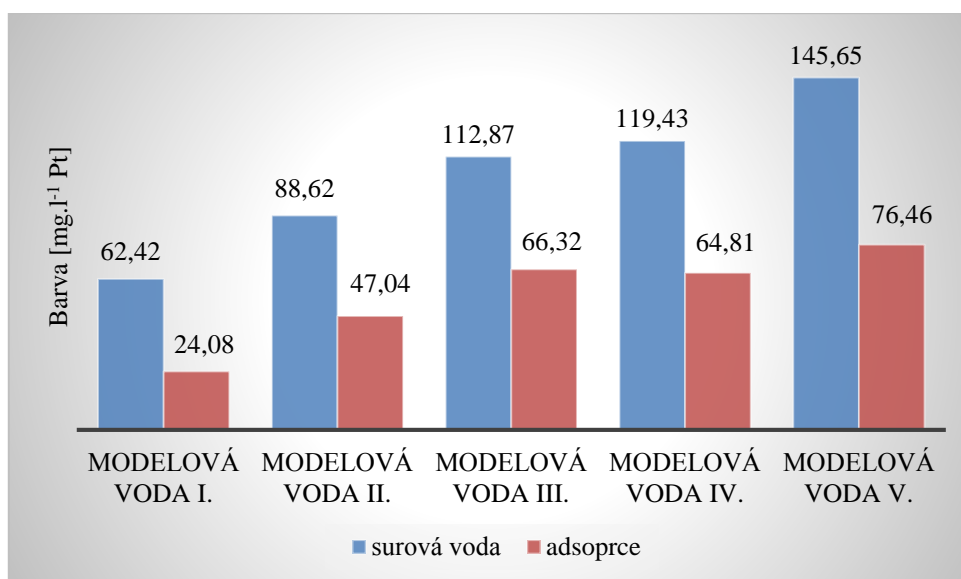
Dávka akt.uhlí [ $\text{mg.l}^{-1}$ ]	$\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ [ $\text{mg.l}^{-1}$ ]	$A_{254}$	Barva [ $\text{mg.l}^{-1}$ Pt]	THM FP [ $\mu\text{g.l}^{-1}$ ]
Modelová voda I.	5,45	0,171	$62,4 \pm 1,5$	$839,5 \pm 68,8$
	3,44	0,067	$24,1 \pm 1,3$	$337,6 \pm 30,9$
<b>Účinnost [%]</b>	<b>37</b>	<b>61</b>	<b>61</b>	<b>60</b>
Modelová voda II.	7,63	0,232	$88,6 \pm 2,0$	$1122,5 \pm 92,2$
	4,84	0,100	$47,0 \pm 1,3$	$477,9 \pm 38,8$
<b>Účinnost [%]</b>	<b>37</b>	<b>57</b>	<b>47</b>	<b>57</b>
Modelová voda III.	9,26	0,319	$112,9 \pm 2,3$	$1484,5 \pm 122,2$
	5,97	0,190	$74,8 \pm 1,7$	$728,5 \pm 59,6$
<b>Účinnost [%]</b>	<b>36</b>	<b>40</b>	<b>41</b>	<b>51</b>
Modelová voda IV.	10,86	0,410	$119,4 \pm 2,5$	$1701,1 \pm 140,1$
	8,32	0,259	$64,8 \pm 1,6$	$968,8 \pm 79,5$
<b>Účinnost [%]</b>	<b>23</b>	<b>37</b>	<b>46</b>	<b>43</b>
Modelová voda V.	13,03	0,468	$145,6 \pm 2,9$	$2340,9 \pm 193,1$
	7,51	0,228	$76,5 \pm 1,8$	$1013,1 \pm 83,1$
<b>Účinnost [%]</b>	<b>42</b>	<b>51</b>	<b>48</b>	<b>57</b>

Výsledky testu sorpce při snižování hodnot sledovaných ukazatelů jakosti vody jsou uvedeny v tabulce č. 15 a v grafech (Graf č., 16, 17, 18, 19). Účinnost odstranění na základě ukazatelů tj. THM FP, barvy a  $A_{254}$  mají do značné míry podobný trend a navzájem se doplňují. U ukazatele chemické spotřeby kyslíku ( $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ ) byla účinnost ve srovnání s ostatními ukazateli poněkud nižší.



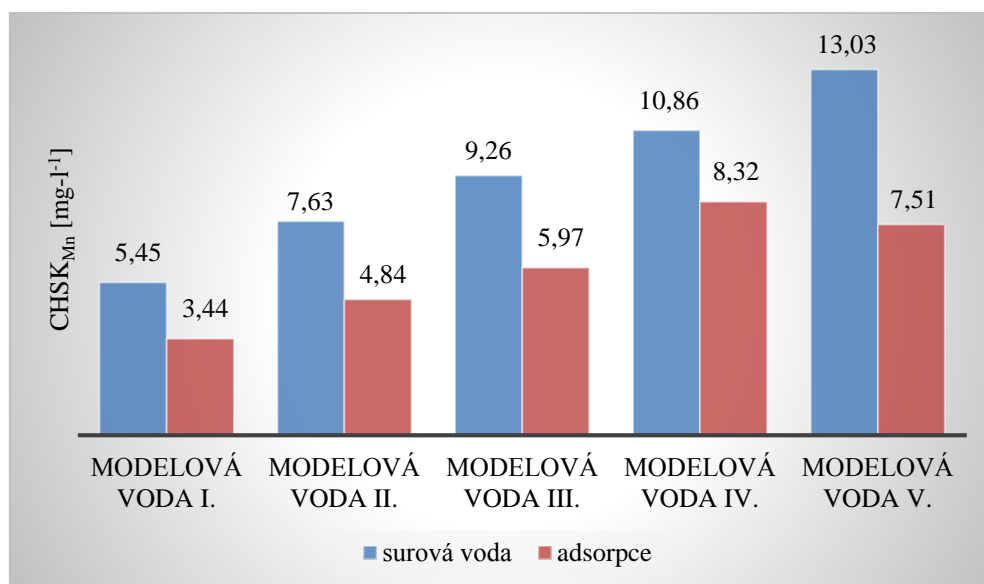
Graf č. 16. *Snížení THM FP adsorpcí*

Z naměřených hodnot plyne, že adsorpce byla efektivní nejenom při snižování hodnot  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$  ale i na THM FP. Vliv úpravy vody při odstraňování organických látek i na základě THM FP. Vliv adsorpce na snížení THM FP byl daleko vyšší při srovnání s ostatními způsoby úpravy vody, což patrně souvisí s afinitou prekursorů THM k použitému aktivnímu uhlí.

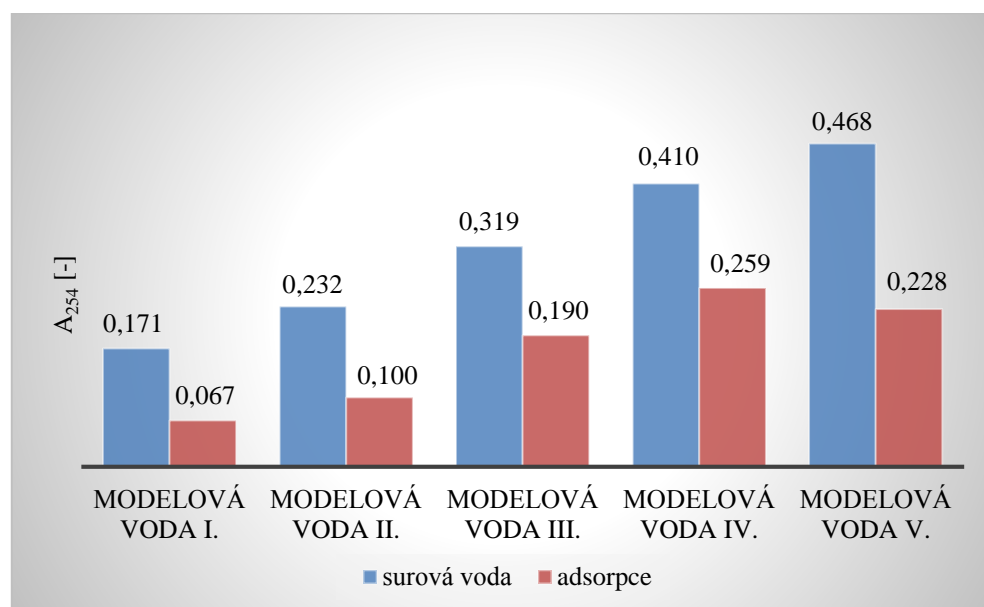


Graf č. 17. *Snížení barvy adsorpcí*





Graf č. 18. *Snížení CHSK<sub>Mn</sub> adsorpcí*



Graf č. 19. *Snížení hodnoty A<sub>254</sub> adsorpcí*

## 6 ZÁVĚR

V experimentální části diplomové práce jsem se zabývala porovnáním testu potenciálu tvorby trihalogenmethanů (THM FP) s běžnými ukazateli jakosti vody ( $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ ,  $A_{254}$  a barvy) při hodnocení kvality vody se zvýšeným obsahem huminových látek. Pro toto srovnání bylo použito hodnocení účinnosti vybraných technologických testů (čiření, sorpce a ozonizace). Na základě získaných výsledků bylo konstatováno, že vybrané běžné ukazatele jakosti vody mají srovnatelný charakter a navzájem se doplňují, avšak při hodnocení jakosti vody se zvýšeným obsahem huminových látek nemusí být dostačující.

Na základě porovnání vybraných technologických testů v laboratorních podmínkách jsem dospěla k těmto závěrům:

- Čiření je obecně velmi účinné při snižování obsahu organických látek z vody. Podle běžných ukazatelů jakosti vody bylo u této metody dosaženo vysoké účinnosti, avšak účinnost vyhodnocená na základě THM FP byla podstatně nižší, což zřejmě svědčí o tom, že prekurzory THM jsou touto metodou odstraňovány z vody v daleko menší míře než většina ostatních organických látek. Tato skutečnost svědčí o tom, že při úpravě vody se zvýšeným obsahem huminových látek (s ohledem na riziko vzniku nežádoucích vedlejších produktů desinfekce vody) je nanejvýš potřebné doplnění běžných ukazatelů jakosti vody právě o test THM FP.
- Použití ozonizace za daných podmínek přineslo kladné výsledky nejenom při snižování celkového obsahu organických látek, ale vedlo téměř ve stejném rozsahu (kromě barvy, u níž byla zaznamenána poněkud vyšší účinnost) i k výraznému poklesu obsahu prekursorů THM. Účinnost ozonizace na základě  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$  byla nižší ve srovnání s účinností čiření na základě tohoto ukazatele.
- Sorpce je velmi efektivním způsobem úpravy vody. Při hodnocení účinnosti na základě THM FP bylo dosaženo příznivějších hodnot (což patrně souvisí s vysokou afinitou prekursorů THM k práškovému aktivnímu uhlí) než při hodnocení její účinnosti na základě  $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ . Tento poznatek vyvolává myšlenku kombinovat (při úpravě vody s vysokým obsahem prekursorů THM) čiření s adsorpcí s cílem dosáhnout co nejvyššího snížení rizika tvorby vedlejších produktů desinfekce vody.

Na základě získaných výsledků jsem dospěla k závěru, že test stanovení potenciálu tvorby trihalogenmethanů (THM FP) může být nejenom doplňujícím ukazatelem jakosti vody, ale že může sloužit jako citlivý nástroj pro posouzení jakosti vody upravované na vodu pitnou, zvláště po stránce obsahu organických látek snadno podléhajících chemickým změnám, především v případech, kdy hrozí riziku vzniku vedlejších produktů desinfekce vody.

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.

- [1] MALÝ, J., J. MALÁ. *Chemie a technologie vody*. 2. vyd. Brno: ARDEC, 2006. 329 s. ISBN 80-86020-50-9.
- [2] KOLEKTIV AUTORŮ. *Příručka provozovatele úpravy pitné vody*. 2. dopl. vyd. Libeznice: Medim, spol. s.r.o., 2012. ISBN 978-80-87140-27-7.
- [3] STNADOVÁ, N., V. JANDA. *Technologie vody I*. vyd. Praha, 1995. 274 s. ISBN 80-7080-226-X.
- [4] WETZEL, Robert G. *Limnology: Lake and River Ecosystems*. Third edition. San Diego, California: Academic Press, 2001. ISBN 978-0-12-744760-5.
- [5] MALÝ, J., J. MALÁ. *Chemie a technologie vody*. vyd. Brno: NOEL, 2000. 200 s. ISBN-80-86020-13-4.
- [6] ŽÁČEK, Ladislav. *Úprava huminových vod čiřením: Treatment of Humic Waters by Clarification*. 1. vyd. Praha: Brázda, 1991, 102 s. ISBN 80-209-0195-7.
- [7] GRÜNWALD, Alexander, Václav JANDA, Pavel FIŠAR, Jana BÍŽOVÁ a Bohumil ŠTASTNÝ: Hodnocení potenciálu tvorby trihalogenmethanů v huminových vodách. *Katedra zdravotního inženýrství FSv, ČVUT* [online]. 2001, s. 5 [cit. 2013-03-23]. Dostupné z: <http://www.smv.cz/res/data/014/001652.pdf?seek=1>.
- [8] DOLEJŠ, P.: *Procesy úpravy pitné vody z povrchových zdrojů obsahujících huminové látky – interakce teorie a praxe. Zkrácená verze habilitační práce*. vyd. Brno: VUTIUM, 2002. 39 s. ISBN 80-214-2062-6.
- [9] WEI, Q.; WANG, D.; WEI, Q.; QIAO, Ch.; SHI, B.; TANG, H.: Size and resin fractionations of dissolved organic matter and trihalomethane precursors from four typical source waters in China. *Environmental Monitoring and Assessment* [online]. 2008, roč. 141, č. 1-3, s. 347-357 [cit. 2013-03-23]. ISSN 0167-6369. DOI: 10.1007/s10661-007-9901-1.
- [10] EISH, M. Y. Z. Aboul a WELLS, M. J. M.: Assessing the trihalomethane formation potential of aquatic fulvic and humic acids fractionated using thin-layer chromatography. *Journal of Chromatography A* [online]. 2006, roč. 1116, 1-2, s. 272-276 [cit. 2013-03-23]. ISSN 0021-9673. DOI: 10.1016/j.chroma.2006.03.064.
- [11] ZHANG, Y.; WANG, Q.; HE, F.; DING, S.: Characterization of natural organic matter and disinfection byproducts formation potential in pilot-scale coagulation-ultrafiltration membrane combined process in winter. *Transactions of Tianjin University* [online]. 2010, roč. 16, č. 5, s. 328-335 [cit. 2013-03-23]. ISSN 1006-4982. DOI: 10.1007/s12209-010-1438-7.
- [12] XUE, S.; ZHAO, Q.; WEI, L. a JIA, T.: Trihalomethane formation potential of organic fractions in secondary effluent. *Journal of Environmental Sciences* [online]. 2008, roč. 20, č. 5, s. 520-527 [cit. 2013-02-20]. ISSN 1001-0742. DOI: 10.1016/S1001-0742(08)62089-6.
- [13] ŽÁČEK, L.: *Chemické a technologické procesy úpravy vod*. 1. vyd. Brno: NOEL, 2000. 239 s. ISBN 80-86020-22-2.
- [14] BEKBOLET, M.; UYGUNER, C. S.; SELCUK, H.; RIZZO, L.; NIKOLAOU, A. D.; MERIC, S. a BELGIORNO, V.: Application of oxidative removal of NOM to drinking water

and formation of disinfection by-products. *Desalination* [online]. 2005, roč. 176, 1-3, s. 155-166 [cit. 2013-02-20]. ISSN 0011-9164. DOI: 10.1016/j.desal.2004.11.011.

[15] CHIANG, P. C.; CHANG, E. E.; LIANG, C. H.: NOM characteristics and treatabilities of ozonation processes. *Chemosphere* [online]. 2002, roč. 46, č. 6, s. 929-936 [cit. 2013-03-03]. ISSN 0045-6535. DOI: 10.1016/S0045-6535(01)00181-3.

[16] AMY, G. L.; TAN, L. a DAVIS, M. K.: The effects of ozonation and activated carbon adsorption on trihalomethane speciation. *Water Research* [online]. 1991, roč. 25, č. 2, s. 191-202 [cit. 2013-03-03]. DOI: 10.1016/0043-1354(91)90029-P.

[17] GALAPATE, R. P.; BAES, A. U.; OKADA, M.: Transformation of Dissolved Organic Matter During Ozonation: Effects on Trihalomethane Formation Potential. *Water Research* [online]. 2001, roč. 35, č. 9, s. 2201-2206 [cit. 2013-03-31]. ISSN 0043-1354. DOI: 10.1016/S0043-1354(00)00489-9.

[18] JANDA, V. a ŠVECOVÁ, M.: Vedlejší produkty dezinfekce pitné vody. *Chemické listy* [online]. 2000, roč. 10, č. 94, s. 905 - 908 [cit. 2013-03-23]. ISSN 0009-2770.

[19] ZHANG, J.; YU, J.; AN, W.; LIU, J.; WANG, Y.; CHEN, Y.; TAI, J. a YANG, M.: Characterization of disinfection byproduct formation potential in 13 source waters in China. *Journal of Environmental Sciences* [online]. 2011, roč. 23, č. 2, s. 183-188 [cit. 2013-02-19]. ISSN 1001-0742. DOI: 10.1016/S1001-0742(10)60440-8.

[20] CREPEAU, K. L.; FRAM, M. S.; BUSH, N.: Method of Analysis by the U. S. Geological Survey California District Sacramento Laboratory—Determination of Trihalomethane Formation Potential, Method Validation, and Quality-Control Practices. *Scientific Investigations Report* [online]. 2004, 1, [cit. 2013-02-25]. Dostupné z: <<http://pubs.usgs.gov/sir/2004/5003/sir2004-5003.pdf>>.

[21] GRÜNWALD, A.; Šťastný, B.; Slavíčková, K.; Slavíček, M.: Formation of Haloforms during Chlorination of Natural Waters. *Acta Polytechnica* [online]. 2002, roč. 42, č. 2, [cit. 2013-03-14]. Dostupné z: <<http://ctn.cvut.cz/ap/index.php?year=2002&idissue=42>>.

[22] TEKSOY, A.; ALKAN, U.; SAVASBAŞKAYA, H.: Influence of the treatment process combinations on the formation of THM species in water. *Separation and Purification Technology* [online]. 2008, roč. 61, č. 3, [cit. 2013-13-14]. ISSN 1383-5866. DOI: 10.1016/j.seppur.2007.12.008.

[23] PHILIPPE, K. K.; HANS, C.; MACADAM, J.; JEFFERSON, B.; HART, J. a PARSONS, S. A.: Photocatalytic oxidation of natural organic matter surrogates and the impact on trihalomethane formation potential. *Chemosphere* [online]. 2010, roč. 81, č. 11, s. 1509-1516 [cit. 2013-02-19]. ISSN 0045-6535. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.08.035.

[24] HALEŠOVÁ, B.: *Využití potenciálu tvorby trihalomethanů k hodnocení účinnosti úpravy povrchové vody*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 43 s. Vedoucí bakalářské práce RNDr. Jaroslav Mega, Ph.D.

[25] ČERVINKA, O.; DĚDEK, V.; FERLES, M.: *Organická chemie*, 2.přeprac. vyd. Praha: SNTL, 1982. 759 s. ISBN 80-85427-03-6.

[26] SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.: *Organic Chemistry*, 8th edition. [s. l.]: WILEY, 2004. 1344 s. ISBN 978-0-471-41799-6.

- [27] JANDA, V.: *Omezení vzniku haloformů při úpravě vody*. vyd. Praha, 1985. 39s. ISBN 60-526- 85-1.
- [28] LIU, X.; CHEN, Z.; WANG, L.; a SHEN, J.: Effects of metal ions on THMs and HAAs formation during tannic acid chlorination. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2012, 211-212, s. 179-185 [cit. 2013-02-19]. ISSN 1385-8947. DOI: 10.1016/j.cej.2012.09.014.
- [29] HORÁKOVÁ, M.: *Analytika vody*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2000, 238 s. ISBN 80-708-0391-6.
- [30] STEVENS, A. A.; SYMONS, J. M.: Measurement of trihalomethane and precursor concentration changes. *Journal American Water Works Association*. 1977, roč. 46, č. 10, s. 546-554.
- [31] TAMBO, N.; KAMEI, T.: New water quality of organics forth evaluation of treatment process and self-purification. *Water Supply*. 1986, 4, s. 205- 214.
- [32] NASADIL, P.: *Závislost potenciálu tvorby trihalogenmethanů na charakteru organických látek přítomných ve vodě*. Brno, 1998. 36 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta Chemická.
- [33] TNV 75 7549. *Jakost vod – stanovení potenciálu THM (PTHM) za normalizovaných podmínek jejich vzniku*. Praha: Hydroprojekt a.s., 2001. 12 s.
- [34] GE, F.; SHU, H. a DAI, Y.: Removal of bromide by aluminium chloride coagulant in the presence of humic acid. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2007-08-17, roč. 147, č.1-2, s. 457-462 [cit. 2013-03-26]. ISSN 0304-3894. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.01.028.
- [35] CHANG, E. E.; CHIANG Pen-Chi; KO Ya-Wen a LAN Wen-Hsieh: Characteristics of organic precursors and their relationship with disinfection by-products. *Chemosphere* [online]. 2001, roč. 44, č. 5, s. 1231-1236 [cit. 2013-03-26]. ISSN 0045-6535. DOI: 10.1016/S0045 6535(00)00499-9.
- [36] KABSCH-KORBUTOWICZ, M.: Application of ultrafiltration integrated with coagulation for improved NOM removal. *Desalination* [online]. 2005, roč. 174, č. 1, s. 13-22 [cit. 2013-03-26]. ISSN 0011-9164. DOI: 10.1016/j.desal.2004.08.037.
- [37] IRIARTE-VELASCO, U.; ÁLVAREZ-URIARTE, J. a GONZÁLEZ-VELASCO; J.: Enhanced coagulation under changing alkalinity-hardness conditions and it simplifications on trihalomethane precursors removal and relationship with UV absorbance. *Separation and Purification Technology* [online]. 2007, roč. 55, č. 3, s. 368-380 [cit. 2013-03-23]. ISSN 1383-5866. DOI: 10.1016/j.seppur.2006.12.022.
- [38] LIU, H.; LIU, R.; TIAN, Ch.; JIANG, H.; LIU, X.; ZHANG, R. a QU, J.: Removal of natural organic matter for controlling disinfection by-products formation by enhanced coagulation: A case study. *Separation and Purification Technology* [online]. 2012, roč. 84, s. 41-45 [cit. 2013-02-20]. ISSN 1383-5866. DOI: 10.1016/j.seppur.2011.07.009.
- [39] FOOLADVAND, M.; RAMAVANDI, B.; ZANDI; K. a ARDESTANI, M.: Investigation of trihalomethanes formation potential in Karoon River water, Iran. *Environmental Monitoring*

*and Assessment* [online] 2010, roč. 17, č. 3 [cit. 2013-03-23]. ISSN 0167-6369. DOI: 10.1007/s10661-010-1672-4.

[40] MUSIKAVONG, C.; WATTANACHIRA, S.; MARHABA, T. a PAVASANT, P.: Reduction of organic matter and trihalomethane formation potential in reclaimed water from treated industrial state wastewater by coagulation. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2005, roč. 127, č. 1-3, s. 48-57 [cit. 2013-03-24]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.06.042.

[41] WANG, Y.; MAO, R.; WANG, Q.; YANG, Z.; GAO, B.; ZHAO, Y.: Fulvic acid removal performance and control of disinfection by-product formation potential in coagulation-ultrafiltration process. *Desalination* [online]. 2012, roč. 302, s. 55-64 [cit. 2013-02-19]. ISSN 0011-9164.

[42] MEGA, J.: Trihalomethane formation potential – the interesting source of information on surface water quality changes under natural and technological conditions. *Chemické listy* [online]. 2005, roč. 99, s. 104, [cit. 2013-02-19]. ISSN 0009-2770.

[43] MEGA, J.: Hodnocení jakosti vody a potenciál tvorby trihalogenmethanů. *Vodní Hospodářství*. 2005, roč. 55, č. 2, s. 33 - 35. ISSN 1211-0760.

[44] STUART, M. E.; GODDY, D. C.; KINNIBURGH, D. G.; KLINCK, B. A.: Trihalomethane formation potential: a tool for detecting non-specific organic groundwater contamination. *Urban water* [online]. 2001, roč. 3, č. 3, s. 173-184 [cit. 2013-05-04]. DOI: 10.1016/S1462-0758(01)00039-5.

[45] DE LA RUBIA, Á.; RODRÍGUEZ, M.; LEÓN, V. M.; PRATS, D.: Removal of natural organic matter and THM formation potential by ultra- and nanofiltration of surface water. *Water Research* [online]. 2008, roč. 42, č. 3, s. 714-722 [cit. 2013-02-20]. ISSN 0043-1354. DOI: 10.1016/j.watres.2007.07.049.

[46] ČSN EN ISO 8466-1. *Jakost vod. Kalibrace a hodnocení analytických metod a určení jejich charakteristik. Část 1: Statistické hodnocení lineární kalibrační funkce*. Praha: Český normalizační institut, 1993.

[47] ČSN EN ISO 8467. *Jakost vod - Stanovení chemické spotřeby kyslíku manganistanem (CHSK<sub>Mn</sub>)*. Praha: Český normalizační institut, 1997

[48] ČSN EN ISO 7887. *Kvalita vod - Stanovení barvy*. Praha: Hydroprojekt a.s., 2012.

[49] TNV 75 5931. *Vodárenství - Laboratorní technologické zkoušky úpravy vod - Koagulace*. Praha: Hydroprojekt a.s., 1995.

[50] TNV 75 5933. *Laboratorní technologické zkoušky úpravy vody - Sorpce*. Praha: Hydroprojekt a.s., 1995.

## 8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

### ZKRATKY

<i>THM</i>	trihalogenmethany
<i>HAN</i>	halogenované acetonitrily
<i>HAA</i>	halooctová kyselina
<i>HAA FP</i>	potenciál tvorby halooctové kyseliny
<i>THM FP</i>	potenciál tvorby trihalogenmethanů
<i>NOM</i>	přírodní organická hmota (natural organic matter)
<i>DOM</i>	rozpuštěná organická hmota (dissolved organic matter)
<i>DOC</i>	rozpuštěný organický uhlík (dissolved organic carbon)
<i>POC</i>	partikulární organický uhlík (particullar organic carbon)
<i>COC</i>	koloidní organický uhlík (colloid organic carbon)
<i>COD<sub>Mn</sub></i>	chemická spotřeba kyslíku (chemical oxygen demanddichromate)
<i>A<sub>254</sub></i>	absorbance v UV oblasti při 254 nm
<i>GAC</i>	granulované aktivní uhlí (granular activated carbon)
<i>BDOC</i>	biologicky odbouratelný rozpuštěný organický uhlík (biodegradable dissolved organic carbon)
<i>DBP</i>	vedlejší produkty dezinfekce (disinfection by-product)
<i>Br-DBP</i>	bromované vedlejší produkty dezinfekce
<i>TOC</i>	celkový organický uhlík (total organic carbon)
<i>MW</i>	molekulová hmotnost (molecular weight)
<i>SDS</i>	simulační distribuční systém (simulated distribution system)
<i>MCL</i>	maximální kontaminační limit (maximum contamination limit)

### SYMBOLY

<i>A</i>	adsorbované množství
<i>c<sub>r</sub></i>	rovnovážná koncentrace adsorptivu
<i>k, n, b</i>	konstanty závislé na povaze adsorbentu a adsorptiva
<i>c<sub>m</sub></i>	koncentrace zbytkového aktivního chloru
<i>D</i>	dávka chloru
<i>a<sub>s</sub></i>	specifická adsorpce
<i>k</i>	reakční konstanta reakce druhého řádu



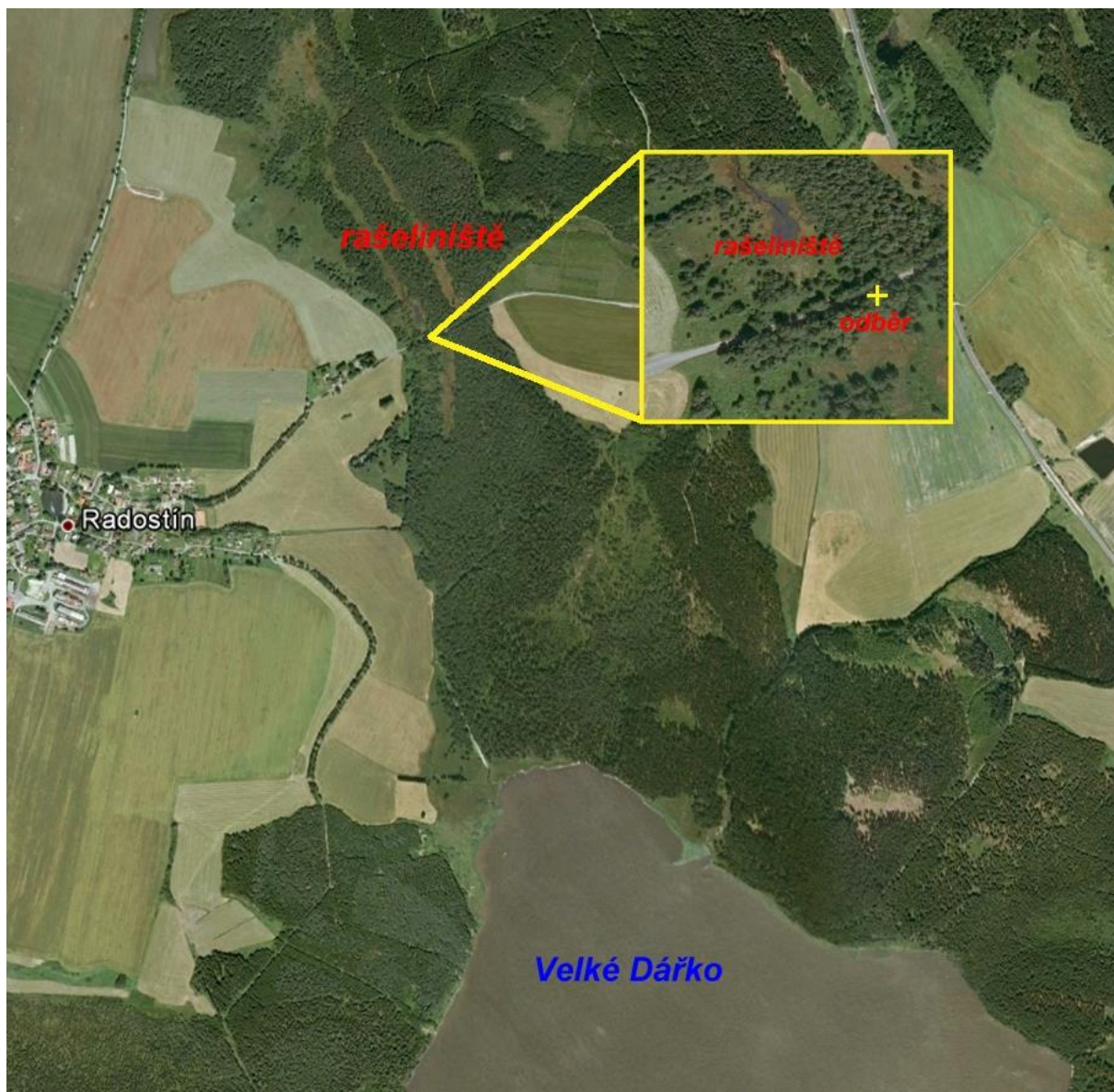
## 9 PŘÍLOHA

### 9.1 Místo odběru surové vody u obce Radostín



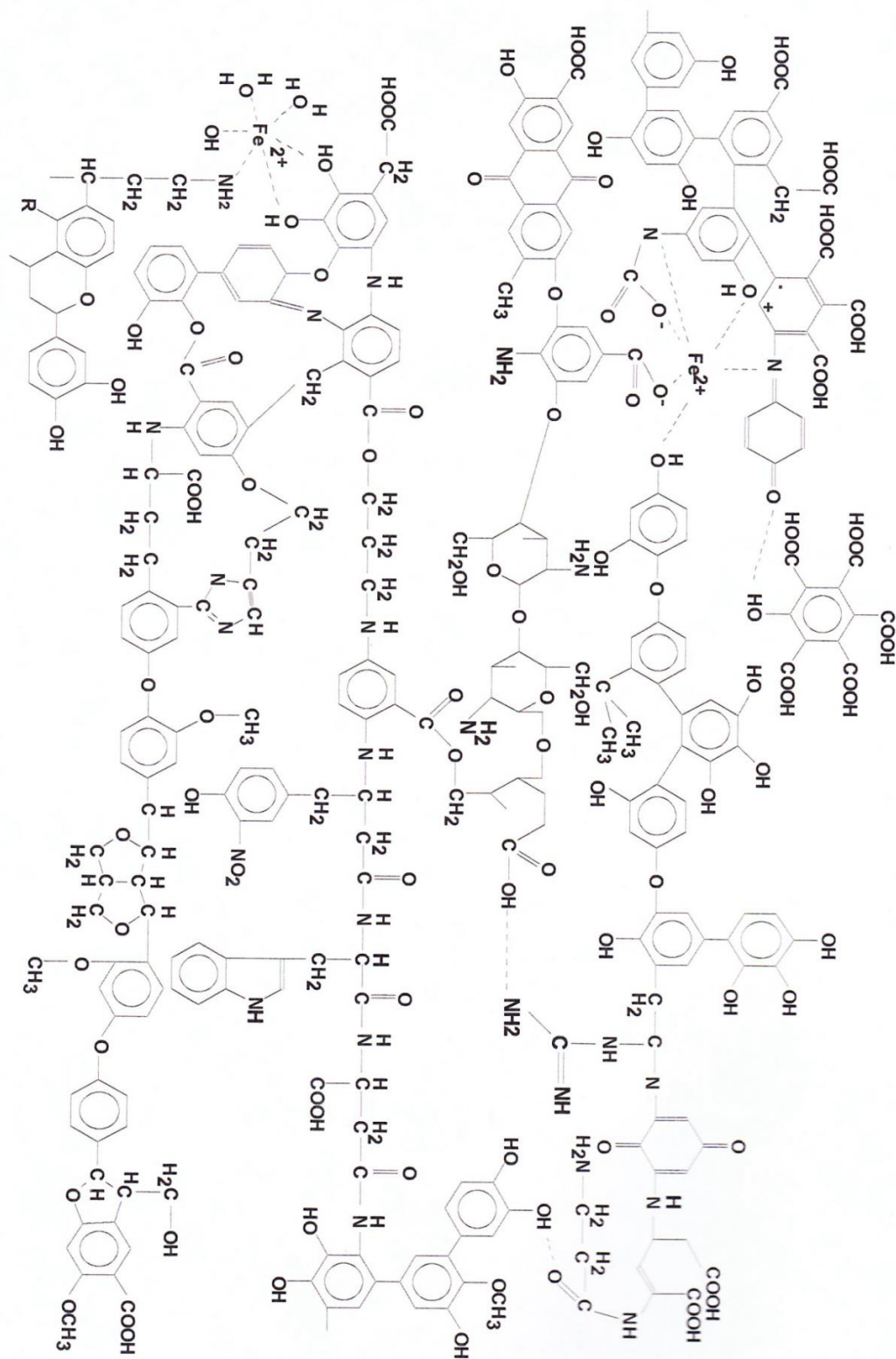
Obr. 8. Místo odběru surové vody u obce Radostín



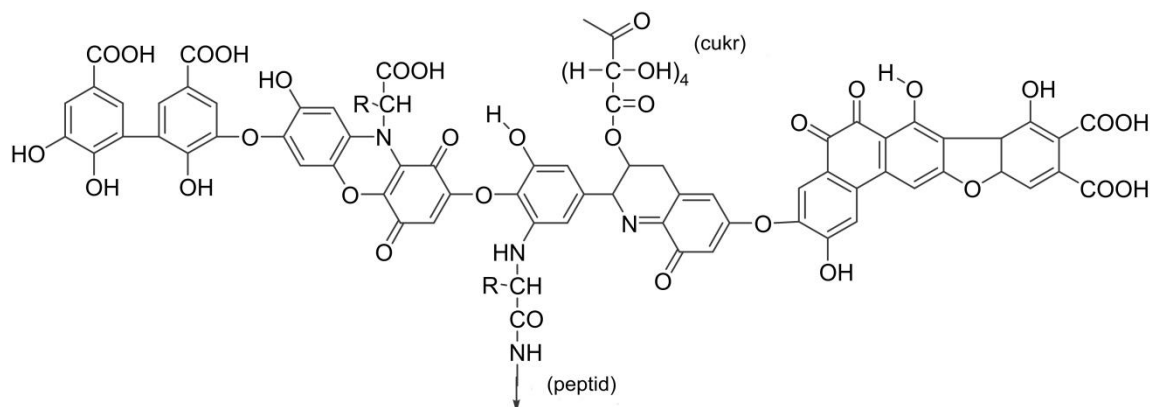


Obr. 9. Místo odběru: Upraveno z podkladů Google Earth

## 9.2 Předpokládaná struktura huminových kyselin

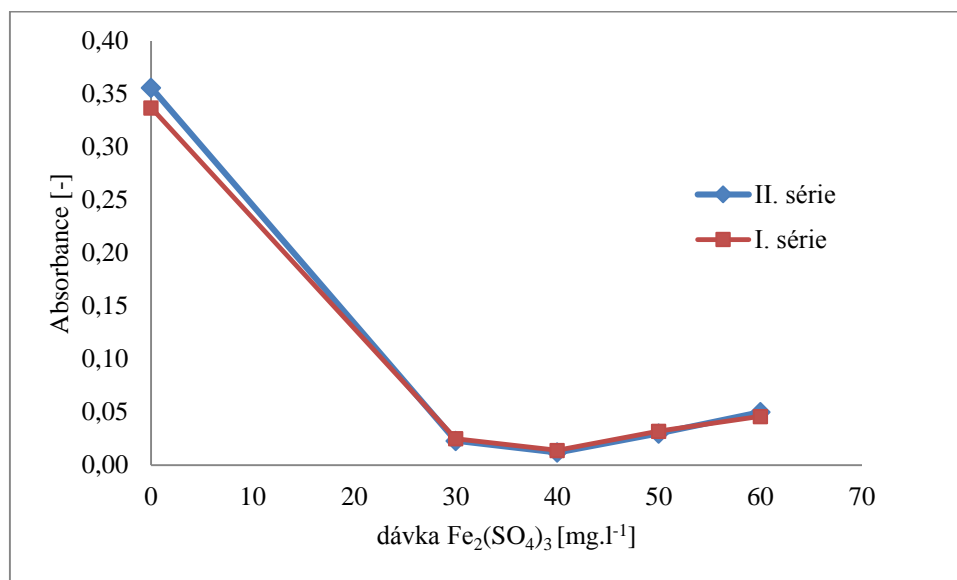


Obr. 10. Předpokládaná struktura huminových látek podle D. Kleinhempela . [17]



Obr. 11. Předpokládání struktura huminových kyseliny podle Stevensona (1982). [17]

### 9.3 Závislost absorbance na dávce koagulantu



Graf č. 20. Závislost  $A_{254}$  na dávce koagulantu pro I. a II. sérii vody připravené z výluhu